

**ÜBER BOR-VERBINDUNGEN
DER KOORDINATIONSZAHL 2
BORINIUM-IONEN
AMINO-IMINO-BORANE
UND
VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON
BORAPHOSPHENEN**

Peter Kölle

Disbui. München

1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554617_0007

Über Bor-Verbindungen
der Koordinationszahl 2
Borinium-Ionen
Amino-imino-borane
und
Versuche zur Darstellung von
Boraphosphenen

DISSERTATION
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Peter Kölle
aus
Stuttgart Bad-Cannstatt

April 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1987

Phantasie ist oft wichtiger
als Wissen.

Albert Einstein

Ein Dankeschön
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1984 bis
Februar 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-
Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für das interessante Thema,
den großen experimentellen Freiraum und seine großzügige per-
sönliche Förderung.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die auf ihre Weise einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Besonders danken möchte ich hierbei:

- Frau U. Stara, die mit großem persönlichen Engagement sowie hervorragendem experimentellen Geschick entscheidend zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit beigetragen hat;
- allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima und deren Bereitschaft zur Zusammenarbeit; insbesondere Herrn W. Rattay und Herrn Dr. W. Storch für anregende und hilfreiche Diskussion;
- Frau Dr. E. Hanecker und den Herren Prof. Dr. H. Nöth und W. Rattay für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.
- Herrn Dr. K. Karaghiosoff für seine Hilfe am Rechenknoten;
- den Herren S. Sauer und G. Linti für ihre gute Zusammenarbeit und Interesse im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika;
- den Herren H. Lenke und R. Klinger für die zuverlässige Erledigung der glastechnischen Arbeiten;
- allen Angestellten der analytischen und spektroskopischen Abteilungen für ihre Mühe und prompte Erledigung der Untersuchungen.

Allen Genannten, aber auch den nicht namentlich Erwähnten gilt mein herzlicher Dank für Ihre uneigennützigte Hilfe.

Bedanken möchte ich mich ferner bei Herrn Prof. Dr. R.T. Paine, dessen Arbeitsgruppe in Albuquerque für die gute Zusammenarbeit und den schnellen 'transatlantischen' Informationsaustausch im Rahmen des NATO-Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung	Seite
Einleitung	1
Aufgabenstellung	2
Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	
1 Synthese von Bis(amino)bor(+1)-Kationen des Typs $((\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{Bu}_n\text{N}_2)^+\text{B}^+$ bzw. $(^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+$	4
1.1 Einleitung	4
1.2 IR-Spektren	9
1.3 Bis(amino)bor(+1)-Kationen des Typs $((\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{R}_n\text{N}_2)^+\text{B}^+$	11
1.3.1 Silylsubstituierte Bis(amino)fluorborane	11
1.4 Darstellung der silylsubstituierten Borinium-Ionen	12
1.5 Spektroskopische Charakterisierung	13
1.5.1 Bindungsverhältnisse in Bis(amino)bor(+1)-Kationen	13
1.5.2 NMR-Spektren	14
1.5.2.1 ^{11}B -NMR-Daten	14
1.5.2.2 ^1H -NMR-Daten	15
1.5.2.3 ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren	19
1.5.2.4 IR-Spektren	20
1.5.2.5 Massenspektroskopische Untersuchungen	21
1.6 Zersetzung des Bis(bis(trimethylsilyl)amino)borinium-tetrabromoborats <u>18</u>	24
1.6.1 Spektroskopische Charakterisierung	26
1.6.2 Massenspektroskopische Untersuchung	26
1.7 MNDO-Berechnungen an Bis(amino)borinium-Kationen	28
2 Darstellung und Charakterisierung von Amino-imino-boranen	30
2.1 Einleitung	
2.2 Aspekte der Bindungsverhältnisse in Amino-imino-boranen	32
2.3 Darstellung und Charakterisierung neuer Amino-imino-borane	32
2.4 Amino-tert.-butyl-imino-borane	34
2.4.1 Darstellung von tert.-Butyl-isopropylamino-tert.-butyl-imino-boran	34
2.4.2 Tert.-butyl-trimethylsilylamino-tert.-butyl-imino-boran	35



2.4.3	Versuch der Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)-tert.-butyl-imino-boran	36
2.5	Zusammenfassung	38
2.6	Amino-2.6-diisopropylphenyl-imino-borane	38
2.7	Amino-1.1.3.3-tetramethylbutyl-imino-borane	39
2.8	Spektroskopische Charakterisierung der perorganylsubstituierten Amino-imino-borane	41
2.9	NMR-spektroskopische Befunde	41
2.9.1	^{11}B -NMR-Daten	41
2.9.2	^{13}C -NMR-Daten	42
2.9.3	^1H -NMR-Daten	45
2.10	IR-Spektren	45
3	Iminofunktionelle Amino-imino-borane	49
3.1	Trialkylsilyl-Iminoborane	49
3.2	Bis(trimethylsilylamino)-tert.-butyl-imino-boran	52
3.3	Tetramethylpiperidino-imino-borane	53
3.4	(Triisopropylsilylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-boran	54
3.4.1	Darstellung von Triisopropylsilylamin	54
3.5	Tetramethylpiperidino-(tetramethylpiperidino-imino)-boran	55
3.6	Tetramethylpiperidino-(di-tert.-butylphosphan-imino)-bzw.-(di-tert.-butylarsan-imino)-borane	57
3.7	Tetramethylpiperidino-(1.3-di-tert.-butyl-1.3.2-diazaborolidinyl-imino)-boran	58
3.8	Spektroskopische Charakterisierung	60
3.8.1	^{11}B -NMR-Daten	60
3.8.2	^{13}C -NMR-Daten	62
3.8.3	^1H -NMR-Daten	66
3.8.4	IR-Spektren	66
3.9	Massenspektroskopische Untersuchungen	70
3.10	MNDO-Studien an Imino- bzw. Amino-imino-boranen	73
3.11	Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Werten	78

4.	Reaktionen am Di-tert.-butylphosphin-imino-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran <u>56</u> unter Erhalt der BN-Mehrfachbindung	81
4.1	Reaktionen mit Schwefel und Selen	81
4.2	Umsetzung mit Methyljodid	83
4.3	Reaktionen mit Metallcarbonylen	85
4.3.1	Umsetzungen mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl	85
4.3.2	Umsetzung mit Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl	87
4.4	Zusammenfassung	89
4.5	MNDO-Berechnungen an den Modellsystemen $H_2N-B\equiv N-P(S)Me_2$ und $H_2N-B\equiv N-PMe_3^+$	91
4.6	Reaktivität perorganylsubstituierter Amino-imino-borane	93
4.6.1	Cycloadditionen	94
4.6.1.1	Dimerisierung zu Diazadiboretidinen	94
4.6.1.2	Röntgenstruktur des Diazadiboretidins <u>68</u>	94
4.6.1.3	MNDO-Ergebnisse zur Dimerisierung von Iminoboranen	96
4.6.2	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran <u>5</u> , mit Schwefel-(IV)-bis(trimethylsilyl)imid	101
4.6.3	Insertionsreaktionen	102
4.6.3.1	Hydroborierung mit Diisopropylamino-boran	102
4.6.3.2	Spektroskopische Charakterisierung	103
4.6.3.3	IR-Spektrum	104
4.6.4	Umsetzung des (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borans <u>5</u> , mit einem cyclischen Phosphenium-Ion	105
4.6.4.1	IR-Spektrum	106
4.6.5	Addition von tert.-Butyl-trimethylsilylaminobordichlorid	107
4.6.5.1	Spektroskopische Charakterisierung	108
4.6.6	Addition von Bis(dichlorboryl)methan	109
4.6.6.1	Spektroskopische Charakterisierung	109
4.6.7	Reaktionen mit (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)(tert.-butyl-imino)boran	111
4.6.7.1	Methoxyborierung	111
4.6.7.2	Thermolyse von $tBu(SiMe_3)NB(OMe)N(B(OMe)_2)^tBu$ <u>77</u>	112
4.6.7.3	Addition von Arsentrichlorid	114

5	Synthese von funktionalisierten Amino-halogen-phosphino- boranen und Versuch der Synthese eines Aminoboraphosphens	116
5.1	Synthese und Charakterisierung von Amino-halogen-phosphi- no-boranen und Diphosphadiboretanen	120
5.1.1	Umsetzung von tmp-BCl_2 mit $\text{LiP(H)-C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3$	120
5.1.2	Variation des Phosphansubstituenten	123
5.1.3	Variation der Aminosubstituenten	124
5.2	Spektroskopische Charakterisierung	126
5.2.1	^{11}B -NMR-Daten	126
5.2.2	^{31}P -NMR-Daten	127
5.2.3	^{13}C -und ^1H -NMR-Daten	127
5.2.4	IR-Spektren	131
5.3	Massenspektren	132
5.4	Kristallstrukturanalyse der Diphosphadiboretane (tmp-BP-CET_3) ₂ <u>87</u> und ($^t\text{Bu}_2\text{N-BP-C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$) ₂ <u>90</u>	133
5.5	MNDO-Berechnungen am ($\text{H}_2\text{N-BP-CH}_3$) ₂ -Modellsystem	134
5.6	Abfangversuch des Amino-boraphosphens	136
5.7	Berechnung der Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N-B=P-CH}_3$ mit der MNDO-Methode	136
5.8	Darstellung von Diphosphadiboretanen durch Phosphan- Eliminierung	140
5.9	Photochemische Zersetzung von (tmp-BP-CET_3) ₂ <u>87</u>	140
6	Synthese und Reaktivität von kleinen Bor-Phosphor- Heterocyclen mit direkter Bor-Phosphor-Bindung	143
6.1	Das Azaphosphaboriridin	144
6.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	147
6.1.2	^{13}C -NMR-Daten	147
6.1.3	^1H -NMR-Daten	147
6.1.4	IR-Spektren	148
6.1.5	MNDO-Rechnung am Modellsystem $\text{H}_2\text{NB(NH)PH}$	149
6.2	Reaktivität des 1-tert.-Butyl-2-isopropyl-3-(2'.2'.6'.6'- tetramethylpiperidino)-1.2.3-azaphosphaboriridins <u>96</u>	150
6.2.1	Umsetzungen mit Schwefel und Selen	150
6.2.2	Spektroskopische Untersuchung	151
6.2.2.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	151

6.2.2.2	^{13}C -und ^1H -NMR-Daten	152
6.2.2.3	IR-Spektren	153
6.2.3	Versuch der Darstellung des 1.2.4.3-Thiaazaphosphaboretidins <u>99</u>	154
6.2.4	Umsetzung mit Methyljodid	154
6.2.5	Umsetzungen mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl	155
6.2.5.1	Spektroskopische Charakterisierung	156
6.2.5.2	IR-Spektrum	156
6.3	1-Aza-2-phospha-2.4-diboretidine	158
6.3.1	Spektroskopische Charakterisierung	159
6.3.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	159
6.3.1.2	^{13}C -und ^1H -NMR-Daten	160
6.3.1.3	IR-Spektren	160
6.3.1.4	Massenspektroskopische Untersuchung	161
6.3.2	Vergleich der aus MNDO-Berechnungen erhaltenen Struktur, mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse am 1-Aza-3-phospha-2.4-diboretidin <u>103</u>	162
6.4	Reaktivität des 1-tert.-Butyl-3-tert.-butyl-2,4-bis-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphadiboretidins <u>103</u>	164
6.4.1	Umsetzung mit Selen	164
6.4.2	Umsetzung mit Wolframhexacarbonyl	165
6.4.2.1	Spektroskopische Charakterisierung	166
6.4.3	Umsetzung mit Methyljodid	166
6.4.3.1	Spektroskopische Charakterisierung	167
6.5	Das 1.2.4-Phosphadiboretan	167
6.5.1	Spektroskopische Charakterisierung	168
6.5.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	168
6.5.1.2	^{13}C -und ^1H -NMR-Daten	170
6.5.1.3	IR-Spektrum	170
6.5.1.4	Massenspektroskopische Untersuchung	170
6.5.2	MNDO-Resultate am 1.2.4-Phosphadiboretan-Grundkörper	171
6.6	Versuche zur Darstellung eines Phosphadiborirans	172
6.6.1	Spektroskopische Charakterisierung	173
6.6.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	173
6.6.1.2	^{13}C -und ^1H -NMR-Daten	174

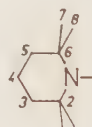
6.6.1.3	Massenspektroskopische Untersuchung	175
6.6.2	Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$	175
6.7	Darstellung von 1.2-Bis(dimethylamino)-1.2-bis(bis-(trimethylsilyl)phosphino)diboran (4)	177
6.7.1	Spektroskopische Charakterisierung	178
6.8	Darstellung eines Phosphatetraborolans	178
6.8.1	Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung	179
6.8.2	MNDO-Untersuchung am System $(\text{H}_2\text{NB})_4\text{PCH}_3$ und Vergleich mit der Kristallstrukturanalyse an $(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^t\text{Bu}$	180
6.9	Synthese eines 1.4.2.3-Diphosphadiborolans	184
6.9.1	Spektroskopische Charakterisierung	186
6.9.2	Massenspektroskopische Untersuchung	186
6.9.3	MNDO-Rechnung am aminosubstituierten Grundkörper $(\text{H}_2\text{NB})_2(\text{PH})_2\text{CH}_2$	187
6.10	1.3-Diphospha-2-boretane	188
6.10.1	Spektroskopische Untersuchung	189
6.10.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	189
6.10.2	Massenspektroskopische Untersuchung	190
6.10.3	MNDO-Kalkulationen am aminosubstituierten Grundkörper $\text{H}_2\text{NB}(\text{PH})_2\text{CH}_2$	191
6.10.4	Versuche zur Deprotonierung der Methylen-Gruppe	191
6.11	Synthese des ersten Carbatriphosphetans	192
6.11.1	Spektroskopische Charakterisierung	194
6.11.2	MNDO-Berechnung des Grundkörpers $(\text{HP})_3\text{CH}_2$	197
6.12	Darstellung eines Triphosphaboretans	197
6.12.1	Spektroskopische Charakterisierung	199
6.12.1.1	^{11}B -und ^{31}P -NMR-Daten	199
6.12.1.2	^1H -und ^{13}C -NMR-Daten	199
6.12.1.3	IR-Spektrum	200
6.12.2	Massenspektroskopische Untersuchung	200
6.12.3	MNDO-Berechnung am aminosubstituierten Grundkörper $\text{H}_2\text{NB}(\text{PH})_3$	202
6.13	Zusammenfassung	205
6.14	Ausblick	205

Experimenteller Teil

Versuchsbedingungen, Meß-und Analysenmethoden	206
NMR-Spektren	206
Experimentelles zu den Röntgenstrukturanalysen	208
Ausgangsverbindungen	209
Tert.-butyltrimethylsilylamin	210
N-Lithio-tert.-butyltrimethylsilylamid	210
^t BuMgCl in Ether	211
Zutropfen von Amid-oder Phosphid-Suspensionen	211
Versuche zu Kapitel 1	212
Versuche zu Kapitel 2	219
Versuche zu Kapitel 3	227
Versuche zu Kapitel 4	238
Versuche zu Kapitel 5	245
Versuche zu Kapitel 6	253
Zusammenfassung der Ergebnisse	267
Literaturverzeichnis und Fussnoten	269
Lebenslauf	

Liste der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
RT	Raumtemperatur
Nd.	Niederschlag
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr)
h	Stunde(n)
min.	Minuten
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
J	Kopplungskonstante
$\bar{J}$	zusammengesetzte Kopplungskonstante
R, R'	Alkyl, Aryl
X, Y	funktionelle Reste
Me	Methyl
Et	Ethyl
iPr	Isopropyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert.-Butyl
tmp	2.2.6.6-Tetramethylpiperidin(o)
LM	Lösungsmittel
Rk.	Reaktion
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Zers.	Zersetzungspunkt
MS	Massenspektrum
IR	Infrarot-Spektrum
Cp'	$H_3C-C_5H_4$ (Methylcyclopentadien)
DME	Dimethoxyethan (Monoglyme)
Bz	Benzyl



Liste der wichtigsten, nummerierten Verbindungen

$(^t\text{BuBzN})_2\text{BCl}$	<u>1</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$	<u>34</u>
$((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{AlCl}_4^-$	<u>2</u>	$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$	<u>35</u>
$(^t\text{BuBzN})_2\text{BF}$	<u>3</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$	<u>36</u>
$((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{BBr}_4^-$	<u>4</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{C}_8\text{H}_{17}$	<u>37</u>
$\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	<u>5</u>	$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{C}_8\text{H}_{17}$	<u>38</u>
$^t\text{Bu}_2\text{NB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	<u>6</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{C}_8\text{H}_{17}$	<u>39</u>
$^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	<u>7</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{NC}_8\text{H}_{17}$	<u>40</u>
$(^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N})_2\text{B}^+\text{I}^-$	<u>8</u>	$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_8\text{H}_{17}$	<u>41</u>
$(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu})^+\text{I}^-$	<u>9</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}\equiv\text{NC}_8\text{H}_{17}$	<u>42</u>
$^t\text{Bu}_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	<u>10</u>	$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{F})^t\text{Bu}$	<u>43a</u>
$(^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N})_2\text{BF}$	<u>11</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})^t\text{Bu}$	<u>43</u>
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	<u>12</u>	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{B}^t\text{Bu}$	<u>44</u>
$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{BF}$	<u>13</u>	$(^t\text{BuB}-\text{NSiMe}_3)_2$	<u>44a</u>
$^t\text{BuBzNB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$	<u>14</u>	$^i\text{Pr}_3\text{Si}-\text{NH}_2$	<u>45</u>
$(^t\text{BuBzN}-\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu})^+\text{BBr}_4^-$	<u>15</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3$	<u>46</u>
$(^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N})_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$	<u>16</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{NSi}^i\text{Pr}_3$	<u>47</u>
$(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^+\text{BBr}_4^-$	<u>17</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$	<u>50</u>
$(^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^+\text{BBr}_4^-$	<u>18</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{tmp}$	<u>51</u>
$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$	<u>19</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{Ntmp}$	<u>53</u>
$(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$	<u>20</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{P}^t\text{Bu}_2$	<u>54</u>
$^t\text{Bu}^i\text{PrNBCl}_2$	<u>23</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{As}^t\text{Bu}_2$	<u>55</u>
$^t\text{Bu}^i\text{PrNB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$	<u>24</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{NP}^t\text{Bu}_2$	<u>56</u>
$^t\text{Bu}^i\text{PrNB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	<u>25</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{NAs}^t\text{Bu}_2$	<u>57</u>
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$	<u>28</u>	$\text{H}_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2)_2$	<u>59</u>
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$	<u>29</u>	$\text{tmpB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2)_2$	<u>60</u>
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{N}^t\text{Bu}$	<u>30</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{NB}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2)_2$	<u>61</u>
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$	<u>33</u>	$\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{S})^t\text{Bu}_2$	<u>62</u>

$\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{P}(\text{Se})^t\text{Bu}_2$	<u>63</u>	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BP}^t\text{Bu})_2$	<u>93</u>
$\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}^+\text{I}^-$	<u>64</u>	$(\text{tmp}-\text{BP})_2$	<u>94</u>
$\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	<u>65</u>	$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuP}(\text{Cl})^i\text{Pr}$	<u>95</u>
$\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	<u>66</u>	$\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^i\text{Pr}$	<u>96</u>
$\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2 \cdot \text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2$	<u>67</u>	$\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{S})_2^i\text{Pr}$	<u>97</u>
$(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{BN}^t\text{Bu})_2$	<u>68</u>	$\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{Se})_2^i\text{Pr}$	<u>98</u>
$\text{tmpB} \begin{array}{c} \text{B}-\text{N}^t\text{Bu} \\ \quad \\ \text{N}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	<u>71</u>	$\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^i\text{Pr} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	<u>101</u>
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}^t\text{BuB}(\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$	<u>72</u>	$\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^i\text{Pr} \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	<u>102</u>
$\text{tmpBN}^t\text{BuP} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{NCH}_2 \\ \\ \text{NCH}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} 2 \cdot \text{AlCl}_4$	<u>73</u>	$(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$	<u>103</u>
$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuB}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$	<u>74</u>	$(\text{tmpB})(^i\text{Pr}_2\text{NB})(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$	<u>104</u>
$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuB}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{BCl}_2$	<u>76</u>	$(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{Se}$	<u>106</u>
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{OMe})\text{N}^t\text{Bu}(\text{BOMe}_2)$	<u>77</u>	$(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu} \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	<u>107</u>
$(^t\text{BuN}-\text{BOMe})_4$	<u>78</u>	$(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{BuMe}^+\text{I}^-$	<u>108</u>
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{AsCl}_2)^t\text{Bu}$	<u>79</u>	$(\text{tmpB}(\text{Cl}))_2\text{CH}_2$	<u>109</u>
$\text{tmpB}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3$	<u>80</u>	$(\text{tmpB})_2(\text{P}^t\text{Bu})\text{CH}_2$	<u>110</u>
$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$	<u>82</u>	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$	<u>111</u>
$\text{tmpB}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$	<u>83</u>	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$	<u>112</u>
$(\text{tmp}-\text{BP}-\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3)_2$	<u>84</u>	$(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$	<u>113</u>
$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{P}(\text{H})\text{CET}_3$	<u>85</u>	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)\text{B}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)\text{NMe}_2$	<u>114</u>
$\text{tmpB}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	<u>86</u>	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{Br})(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$	<u>116</u>
$(\text{tmp}-\text{BP}-\text{CET}_3)_2$	<u>87</u>	$(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^t\text{Bu}$	<u>117</u>
$(\text{tmp}-\text{BP}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	<u>88</u>	$^t\text{BuP}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})^t\text{Bu}$	<u>119</u>
$^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{B}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$	<u>89</u>	$^t\text{BuP}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}$	<u>120</u>
$(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{BP}-\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3)_2$	<u>90</u>	$(\text{Me}_2\text{NB})_2(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{CH}_2$	<u>121</u>
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})_2$	<u>92</u>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{CH}_2$	<u>122</u>
		$\text{tmpB}(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{CH}_2$	<u>123</u>
		$(^t\text{BuP})_3\text{CH}_2$	<u>125</u>
		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{P}^t\text{Bu})_3$	<u>126</u>

Einleitung und Aufgabenstellung

Einleitung

In seinen Verbindungen ist das Element Bor zu einer Vielzahl von Koordinationszahlen befähigt ¹⁶⁶⁾. In den, seit den 30iger Jahren bekannten Wasserstoffverbindungen findet man Koordinationszahlen > 4 für das Bor ¹⁶⁷⁾. Dagegen sind Verbindungen mit Bor der Koordinationszahl 2 erst seit Anfang der 80iger Jahre isoliert ⁶⁾. Für die zweifach-koordinierten Bor-Systeme sind, prinzipiell drei unterschiedliche Typen zu diskutieren.

a) Bor-Kationen; -B^+

b) Bor-Anionen; -B^-

c) Neutralverbindungen, mit Bor-Element-Mehrfachbindungen.

Der Fall a) der Borinium-Kationen ist experimentell eindeutig gesichert und wird durch eine Reihe von Vertretern repräsentiert ⁵⁾, während die zweifach-koordinierten Bor-Anionen b) bisher unbekannt sind. Auf dem Gebiet der Bor-Element-Mehrfachbindungen sind neben den in der Gasphase charakterisierten Molekülen X-B=O und X-B=S ¹⁶⁸⁾, in Substanz bisher erst einige wenige Vertreter von Iminoboranen bzw. Amino-imino-boranen, also Verbindungen mit BN-Dreifachbindung ^{19, 36)}, sowie einige Moleküle mit BC-Doppelbindung ¹⁶⁹⁾ dargestellt worden.

Diese Verbindungen widersprechen zwar nicht der klassischen Doppelbindungsregel ¹⁰⁹⁾, weisen aber Infolge ihres ungesättigten Charakters eine hohen Reaktivität auf und stellen somit interessante Synthone dar.

Ermöglicht wurde die Isolierung derartiger 'nichtklassischer' Moleküle, durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste, zuweilen unter Ausnutzung elektronisch stabilisierender Effekte. Dadurch wird das ungesättigte Strukturelement kinetisch stabilisiert, wobei die Kombination mit elektronischen Effekten, (Donor- oder Akzeptorsubstituent) sich zusätzlich vorteilhaft auf diese Systeme auswirkt.

Aufgabenstellung

- Bei den Bis(amino)borinium-Kationen sollten silylsubstituierte Vertreter dargestellt werden, da von ihnen eine erhöhte Reaktivität, im Vergleich zu den perorganylsubstituierten Derivaten zu erwarten ist.

Die Kationen des zweifach-koordinierten Bors zeigen bei der Reaktion mit Nukleophilen, trotz des elektrophilen Charakters des Bor-Atoms, bevorzugt Substitutionsreaktionen am komplexen Anion.

Es galt außerdem, den Einfluß der Heterosubstitution mit Silicium, auf das N-B-N-Grundgerüst zu untersuchen (Kapitel 1).

- Die kinetische Stabilität der perorganylsubstituierten Amino-imino-borane ist abhängig vom räumlichen Anspruch der Substituenten. Es sollte daher die Stabilitätsgrenze der Monomeren ausgelotet und die Zahl der stabilen Vertreter dieser Verbindungsklasse im Hinblick auf spätere Synthesen erweitert werden (Kapitel 2).

- Der Iminosubstituent beeinflusst, wie einzelne, silylsubstituierte Vertreter zeigen, maßgeblich das BN-Dreifachbindungssystem der Amino-imino-borane.

Die Variation des Imino-Substituenten, unter Einbeziehung von weiteren Heteroelementen sollte dessen Einfluß auf das BN-Dreifachbindungssystem klären und parallel dazu, auch die Möglichkeit einer weiteren reaktiven Stelle im Molekül eröffnen (Kapitel 3 und 4).

- Der Ersatz des Imino-Stickstoffes durch den elementhomologen Phosphor, führt formal zu einem Boraphosphen $R-B=P-R'$, einem System mit BP-Doppelbindung, das auf analogen Wege, wie die Amino-imino-borane darstellbar sein sollte.

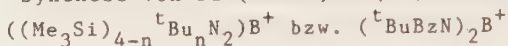
Bei einer BP-Doppelbindung, die die klassische Doppelbindungsregel verletzt, interessiert deren, aus spektroskopischen Daten ableitbare Natur und Struktur. Ferner könnte diese

Verbindungsklasse zur Synthese von Bor-Phosphor-Heterocyclen dienen (Kapitel 5).

- Man kennt bisher nur sehr wenige kleinere und mittlere Bor-Phosphor-Heterocyclen mit direkter Bor-Phosphor-Bindung. Fehlende Ringgerüste sollten dargestellt werden und ihre spektroskopischen und strukturellen Daten, insbesondere unter der Fragestellung eines möglichen BP- π -Bindungsanteils untersucht werden (Kapitel 6).

Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

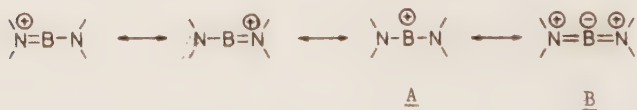
1 Synthese von Bis(amino)bor(+1)-Kationen des Typs



1.1 Einleitung

Kationen, die Bor der Koordinationszahl 4 enthalten sind seit 30 Jahren bekannt ¹⁾. Es handelt sich hierbei um Verbindungen des Typs $(\text{RR}'\text{BDD}')^+ \text{X}^-$ ($\text{D}, \text{D}' = \text{Donormolekül}$). Prominentester Vertreter ist sicher das sogenannte Diammoniakat des Diborans $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2)^+ \text{BH}_4^-$ ²⁾. Mitte der 60iger Jahre werden zwar auch Kationen des Bors der Koordinationszahl 3 mit der allgemeinen Formel $(\text{RR}'\text{BD})^+ \text{X}^-$ beschrieben ³⁾; jedoch hielten diese einer experimentellen Überprüfung nicht stand ⁴⁾. Dieser Kationtyp wurde erst 1984 eindeutig charakterisiert. Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste konnten Einkristalle von Salzen des Typs $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{BD}]^+ \text{GaCl}_4^-$ oder $[(\text{R}_2\text{N})\text{R}'\text{BD}]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ dargestellt und röntgenographisch an mehreren Vertretern bestätigt werden ⁵⁾.

In beiden, oben beschriebenen Fällen besteht keine Möglichkeit, mesomere Grenzformeln für die Kationen zu formulieren, in denen das Boratom, wie zu fordern, die positive Ladung übernimmt. Solche Grenzstrukturen lassen sich aber für Kationen des Bors der Koordinationszahl 2 formulieren.

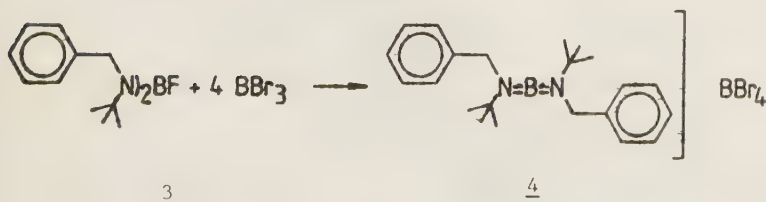
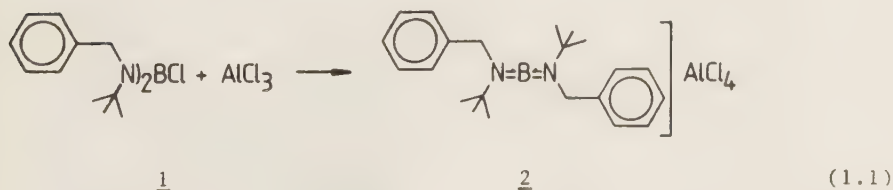


STO-3G-Rechnungen an $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{NH}_2^+$ ergaben, daß die positive Ladung größtenteils am Boratom lokalisiert ist ⁶⁾. Somit sollte die Grenzformel mit positiver Ladung am Bor einen beträchtlichen Stabilisierungsbeitrag liefern. IR-Spektren belegen aber, daß dem Allen-Mesomeren B das Hauptgewicht zukommt ^{6c)}. Dies wird bestätigt durch eine Röntgenstrukturanalyse an $(\text{tmpBNMe}_2)^+ \text{AlCl}_4^-$, die allerdings nicht allzu präzise ist.

Dabei sollten weitere Salze mit zweifachkoordiniertem Bor dargestellt werden, um nach Möglichkeit Verbindungen zu erhalten, die für eine präzisere Röntgenstrukturbestimmung geeignete Einkristalle liefern würden.

Nach bisherigen Kenntnissen gelingt die Bildung von Borinium-Ionen $(R_2N)_2B^+$, aus Bis(amino)halogenboranen nach (1.1), wenn die folgenden Kriterien erfüllt sind 6, 7).

- a) Das elektrophile Bor-Atom im Borinium-Ion muß durch starke π -Wechselwirkungen mit dem Substituenten stabilisiert werden.
- b) das Bor-Atom muß gegenüber nukleophilen Angriff sterisch abgeschirmt sein.
- c) die Donorsubstituenten dürfen nicht von den Lewissäuren, die zur Abspaltung von X eingesetzt werden, angegriffen werden.
- d) die Nucleophilie des Anions und des Lösungsmittels muß klein genug sein, um nicht am Boratom zu koordinieren.
- e) die Bindungsenergie von B-X sollte möglichst klein sein, um die Abspaltung von X^- zu ermöglichen.



Borinium-Salze nach Gl. (1.1) erhält man durch Halogenid-abstraktion aus $(R_2N)_2B\text{-Hal}$ mit Lewissäuren 6, 7). Beispielsweise läßt sich so das Salz $((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{AlCl}_4^-$ darstellen 8).

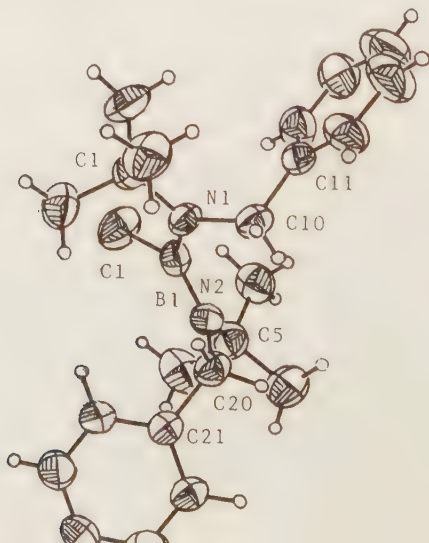
Der Benzyl-tert.-butylamino-Substituent besitzt eine prochirale Methylen-Gruppe, die im Protonenresonanzspektrum Informationen zur Stereochemie der Verbindung liefert. Man beobachtet für das Salz 2 ein AB-Teilspektrum für die Methylenwasserstoffe, das damit die allen-artige Struktur für die Bis(amino)bor-Kationen auch in Lösung bestätigt.

Über die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren ließ sich die BN-Rotationsbarriere zu $\Delta G^\ddagger = 82 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$ abschätzen. Ein Wert, der sich nur wenig von Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{N-B(Hal)R'}$ unterscheidet ⁹⁾. Der $\Delta G^\ddagger$ -Wert ist relativ ungenau, da das Salz sich ab 80°C deutlich zersetzt. Deshalb sind die Koaleszenztemperatur und $\Delta\nu$ nicht exakt zu ermitteln.

Sowohl das Edukt, $(^t\text{BuBzN})_2\text{B-Cl}$ 1, als auch das Salz 2, wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Tabelle 1 erhält ausgewählte Parameter des monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, kristallisierenden Borchlorids 1 sowie des Borinium-Salzes 2.

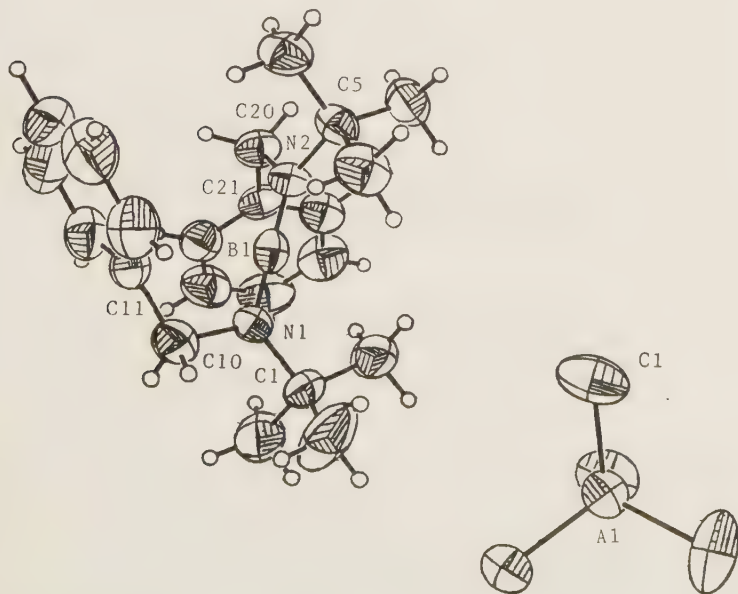
Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des Bis(amino)borchlorids 1.

Abb. 1 ORTEP-Plot von $(^t\text{BuBzN})_2\text{BCl}$ 1. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome mit willkürlichem Radius.



Obwohl alle spektroskopischen Daten des Borinium-Salzes 2, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, auf eine allen-analoge Struktur des Kations hinweisen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, da für den bisher einzigen strukturell bestimmten Vertreter, dem Dimethylamino-tetramethylpiperidino-borinium-Kation ^{6c)} zwar eine allen-artige Struktur ermittelt wurde, sich jedoch die beiden BN-Abstände entgegen der Voraussage mit 1.30 (4) und 1.42 (4) Å mehr unterscheiden, als man aufgrund der unterschiedlichen Amino-Gruppen erwarten durfte. Abbildung 2 zeigt die Struktur des Bis(amino)borinium-Salzes 2.

Abb. 2 ORTEP-Plot von $((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{AlCl}_4^-$ 2. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.
H-Atome mit willkürlichem Radius.



Tab. 1 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) des Bis(amino)chlorborans 1 sowie des Borinium-Salzes 2. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen

	$(^t\text{BuBzN})_2\text{BCl}$	$((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{AlCl}_4^-$
B-Cl	1.841 (5)	
B-N1	1.411 (7)	1.331 (5)
B-N2	1.413 (6)	1.334 (5)
N1-C1	1.510 (6)	1.508 (5)
N1-C10	1.474 (6)	1.497 (5)
N2-C5	1.503 (6)	1.520 (4)
N2-C20	1.485 (5)	1.501 (4)
C10-C11	1.518 (6)	1.497 (6)
C20-C21	1.521 (6)	1.507 (4)
		Al-Cl-Abstände: 2.119 (1) - 2.136 (2)
		C-C-Abstände der $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen: 1.505 (7) - 1.526 (5)
		C-C-Abstände der Phenylgruppen: 1.347 (7) - 1.396 (6)

Bindungswinkel

	$(^t\text{BuBzN})_2\text{BCl}$	$((^t\text{BuBzN})_2\text{B})^+\text{AlCl}_4^-$
C1-B-N1	117.9 (3)	
C1-B-N2	117.6 (3)	
N1-B-N2	124.5 (3)	179.5 (4)
B-N1-C1	126.9 (3)	122.7 (3)
B-N1-C10	116.1 (3)	118.4 (3)
C1-N1-C10	116.9 (3)	118.9 (3)
B-N2-C5	125.8 (3)	122.4 (3)
B-N2-C20	116.3 (3)	119.4 (2)
C5-N2-C20	117.8 (3)	117.9 (2)
C1-Al-Cl		108.7 (1) - 110.2 (1)

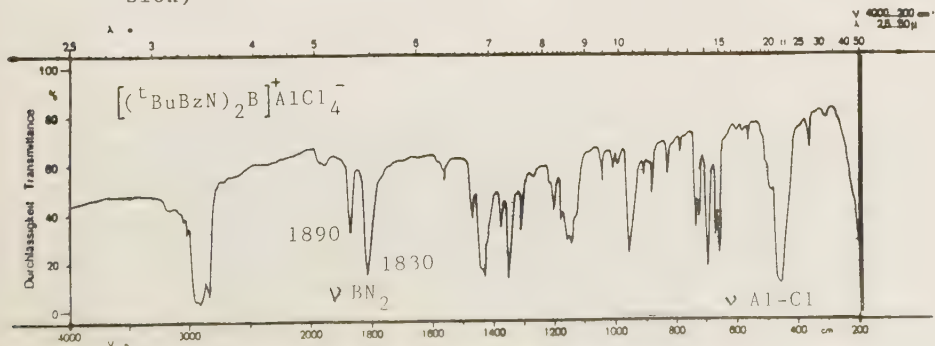
Bei der Erzeugung von 2 aus 1 ändert sich die Struktur des N-B-N - Gerüsts drastisch. Charakteristisches Merkmal von 2 ist die lineare N1-B-N2 - Atomabfolge mit sehr kurzen BN-Abständen und die nahezu orthogonale Einstellung der tert.-Butyl-Benzyl-amino - Substituenten zueinander. Die beiden Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Die Phenylgruppen ordnen sich im Kristall so an, daß das Kation nur minimal von der C_2 -Symmetrie abweicht. Das $AlCl_4$ -Anion ist nahezu ideal tetraedrisch gebaut; eine Wechselwirkung mit dem Kation ist aufgrund der intermolekularen Abstände auszuschließen.

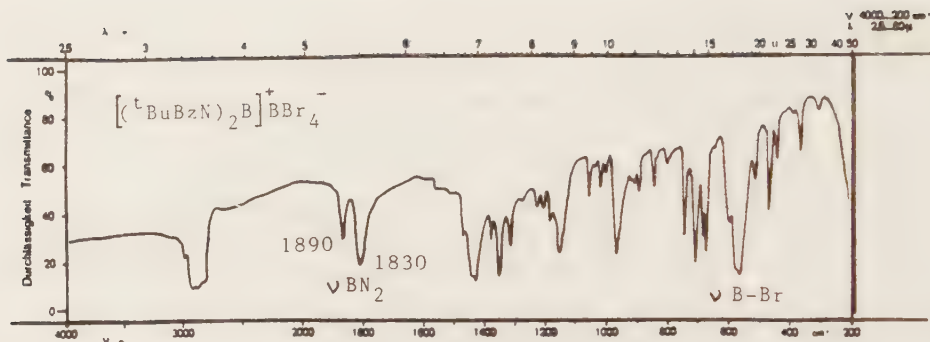
Der durchschnittliche experimentelle Wert von $1.332 \text{ \AA}$ für die BN-Bindung in 2 stimmt mit dem, nach STO-3G-Verfahren berechneten BN-Abstand eines linearen $(H_2N)_2B^+$ -Kations mit $1.325 \text{ \AA}$ ($6c$), hervorragend überein.

1.2 IR-Spektren

Die Bildung von Bis(amino)borinium-Kationen läßt sich rasch und zuverlässig IR-spektroskopisch nachweisen, nämlich durch die charakteristische, intensive, asymmetrische BN_2 -Valenzschwingungsbande bei $1800 - 1900 \text{ cm}^{-1}$, die um fast 400 cm^{-1} bei höheren Frequenzen als ν_{BN_2} von Aminoboranen liegt. Sie wird begleitet von einer um ca. 50 cm^{-1} höher frequent liegenden ^{10}B -Schulter ($6c$). Ferner ist die Bande bei 490 cm^{-1} , für das tetraedrische Tetrachloroaluminat-Ion typisch ($10, 11$).

Abb. 3 IR-Spektren der Bis(benzyl-tert.butyl)amino-borinium (1+) Salze 2 und 4 (in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension)



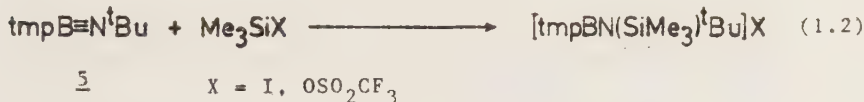


Sperrige, sekundäre Amino-Gruppen verhindern bzw. erschweren die Synthese von Bis(amino)bor-bromiden und -jodiden, die, aufgrund ihrer, im Vergleich zu den restlichen Halogeniden, die schwächeren BX-Bindungen besitzen und somit geeignetere Ausgangsmaterialien für Bis(amino)borinium-Kationen darstellen würden als Fluoride oder Chloride. Jedoch sind nur die entsprechenden Bis(amino)fluorborane in aller Regel leicht darstellbar, obwohl man sie als ungünstige Startmaterialien für die Erzeugung von $(R_2N)_2B^+$ - Kationen ansehen muß.

Diese Annahme hat sich experimentell nicht bestätigt, im Gegenteil, bei der Reaktion von $(R_2N)_2BF$ mit überschüssigem Bortribromid wird das Bis(amino)borinium-Kation relativ leicht erhalten. Der Grund dafür ist in der Bildung des flüchtigen BF_3 zu suchen, das durch raschen Halogenaustausch der gemischten Vertreter BX_2F und BXF_2 gebildet wird ¹²⁾. Zugleich wird das BBr_4^- - Anion erzeugt.

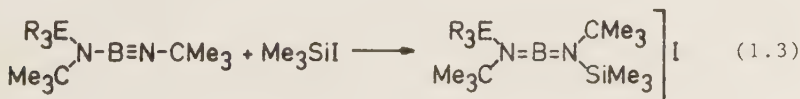
So entsteht aus $(t\text{-BuBzN})_2BF$ 3 und BBr_3 nach Gl. (1.1) glatt $(t\text{-BuBzN})_2B^+ BBr_4^-$ 4, dessen spektroskopische Daten vom Anionenteil abgesehen mit dem Salz 2 identisch sind. Die so erzeugten Salze zeigen eine formale Ähnlichkeit zur Kovalenz-Salz-Tautomerie des PCl_5 .

Ein weiterer Weg zu Bis(amino)borinium-Kationen führt nach Gl. (1.2) über die Addition von Me_3SiI oder $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ an Amino-iminoborane ¹³⁾.



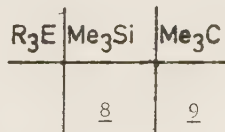
1.3 Bis(amino)bor(+1)-Kationen des Typs $((\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{R}_n\text{N}_2)^+\text{B}^+$

Wie bereits in Gl. (1.2) beschrieben reagiert tert.-Butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)iminoboran 5 mit Me_3SiI zum Kation $\text{tmpBN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$. Um diesen Reaktionstyp zur Erzeugung von Borinium-Ionen auszuloten, wurden Di-tert.-butyl-amino-tert.-butyliminoboran 6 ⁸⁾ und Tert.-butyl-trimethylsilylamino-tert.-butyliminoboran 7 ^{8, 14)} eingesetzt. An beide addiert Me_3SiI glatt nach (1.3) zu 8 und 9, die in hohen Ausbeuten anfallen. Die spektroskopischen Daten dieser Salze sind in Tabelle 2 aufgeführt.



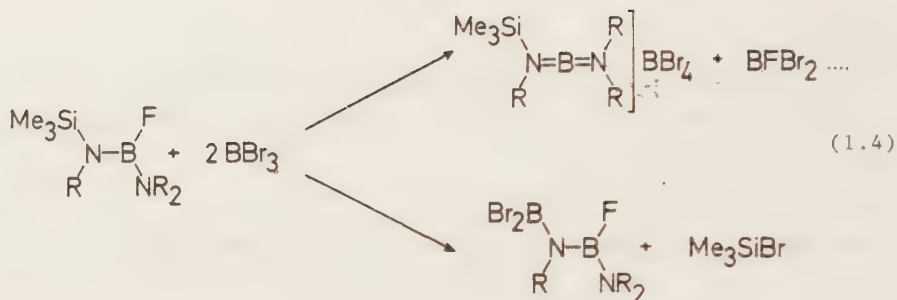
R: $t\text{Bu}$; 6

R: Me_3Si ; 7



1.3.1 Silylsubstituierte Bis(amino)fluorborane

Wie in Gleichung (1.1) gezeigt, kann man von Bis(amino)-fluorboranen ausgehend mit BBr_3 , Bis(amino)borinium-Kationen erzeugen. Dieses Syntheseprinzip sollte nun auf Silylamino-Derivate übertragen werden, um zu prüfen, ob die Borinium-Ionenbildung mit einer SiN -Spaltung konkurrieren kann.

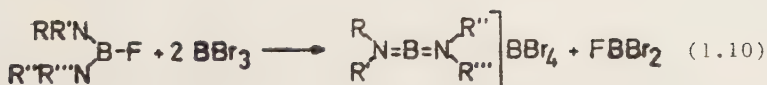


Dazu war es erforderlich, entsprechende Silylaminoborfluorid-Vorstufen zu gewinnen. Dies gelang nach Gl. (1.5)-(1.9). Die Verbindungen 10 - 14 fielen dabei in hohen Ausbeuten an. Die spektroskopischen Daten der Bis(amino)borfluoride 10 - 14 sind in Tabelle 2 aufgelistet.



1.4 Darstellung der silylsubstituierten Borinium-Ionen

Die Bis(amino)fluorborane 10 - 14 reagieren mit überschüssigen Bortribromid in CH_2Cl_2 bei -40°C glatt und ausschließlich nach Gl. (1.10) zu den entsprechenden Bis(amino)-bor(+1)-tetrabromoboraten 15 - 19.



	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
R	CMe ₃	CMe ₃	CMe ₃	CMe ₃	SiMe ₃
R'	CH ₂ Ph	SiMe ₃	CMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃
R''	CMe ₃	CMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃
R'''	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃

Die Salze fallen dabei, in der Regel als beige bis farblose Pulver an und sind in Substanz bei -18°C monatelang haltbar. Ihre Stabilität in CH_2Cl_2 - Lösung sinkt mit zunehmender Anzahl Me_3Si -Gruppen im Kation; daher mußten einige Salze, etwa $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$ bei -30°C NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Überraschenderweise reagiert BBr_3 mit den Silylaminoborfluoriden 10 - 14, unter den erwähnten Reaktionsbedingungen weder unter Silazanspaltung ¹⁷⁾ noch unter Bromierung einer Me_3Si -Gruppe ¹⁸⁾. Vielmehr bestimmt bei raschem Aufarbeiten der Halogenaustausch und die Heterolyse das Reaktionsgeschehen. Somit stellt Reaktion (1.10) mit BBr_3 als Halogenidakzeptor die bisher beste und variationsfähigste Methode zur Erzeugung der Borinium-Kationen dar. Beispielsweise gelingt es nicht, aus $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BCl}$ und AlCl_3 das entsprechende Salz $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}^+\text{AlCl}_4^-$ zu erzeugen, während $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$ leicht darstellbar ist ¹⁹⁾.

1.5 Spektroskopische Charakterisierung

1.5.1 Bindungsverhältnisse in Bis(amino)bor(+1)-Kationen

Nach STO-3G-Rechnungen am $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{NH}_2^+$ besitzt das Boratom einen beträchtlichen Elektronenunterschuß: Es ergibt sich eine positive Formalladung von + 0.65. Demnach sollte das Bor-Atom elektrophilen Charakter zeigen. Das Energieminimum liegt bei

Allen-Konfiguration des $C_2N-B-NC_2^+$ -Gerüsts mit D_{2d} -Symmetrie vor ⁶⁾. Die Heterokumulenstruktur mit starker π -Elektronenwechselwirkung, die dem IR zu entnehmen ist, wird von der Berechnung ebenfalls gefordert. Man sieht also, daß sich die Beschreibung von Bis(amino)bor(+1)-Kationen mit einer positiven Ladung am Bor-Atom und einer Heterokumuleneinheit wie Eingangs dargestellt keinesfalls widersprechen: Es sind lediglich die Grenzen der Molekülbeschreibung mit Lewis-Valenzstrichformeln erreicht.

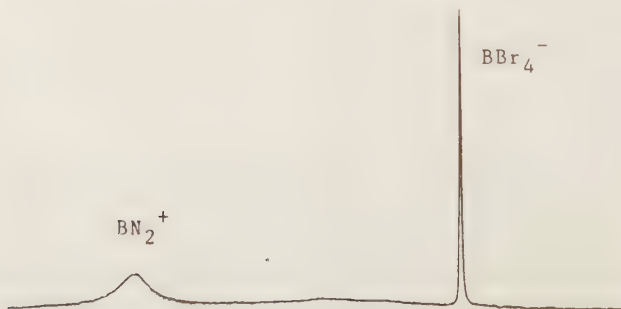
1.5.2 NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

1.5.2.1 ^{11}B -NMR-Daten

Die ^{11}B -NMR-Signale der untersuchten Bis(amino)bor(+1)-Kationen lassen in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen keinen Anioneneinfluß erkennen ^{6, 7)}. Das Vorliegen eines BBr_4^- -Anions wird durch ein sehr schlankes Signal bei $\delta^{11}B$: -24.5 belegt. Lage und Linienbreite schließen Austauschprozesse aus ²⁰⁾.

Abb. 4 ^{11}B -NMR-Spektrum von $((Me_3Si)_2N=B=N(SiMe_3)^tBu)^+BBr_4^-$



Zunehmende Substitution mit Me_3Si -Gruppen bewirkt eine leichte Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals. Es wandert von 38.7 ppm ($\delta^{11}\text{B}$ für $((^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+\text{AlCl}_4^- \underline{2})$ nach 32.8 ppm für $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{B}^+\text{BBr}_4^- \underline{18}$.

Durch die beiden, auch in Lösung orthogonal zueinander stehenden BN- π -Systeme und die damit verbundene stark von der Kugelsymmetrie abweichenden elektronischen Umgebung des Bor-Atoms, wird dessen rasche Quadrupolrelaxation ermöglicht. Dies führt zu einer starken Linienverbreiterung des ^{11}B -NMR-Signals; es werden Halbhöhenbreiten zwischen 300- und 600-Hz beobachtet. Die Resonanzlage für das ^{11}B -NMR-Signal läßt sich in gleicher Weise wie für das Zentral-kohlenstoffatom in Kumulen erklären. Durch den Einfluß der lokalen Symmetrie auf die chemische Verschiebung zeigt das Zentralatom in Kumulen ²¹⁾ und Heterokumulen eine starke Tieffeldverschiebung. Während sich nämlich die paramagnetischen Ströme für die terminalen Atome weitgehend aufheben, addieren sie sich für das Zentralatom und führen zu dessen Entschirmung.

1.5.2.2 ^1H -NMR-Spektren

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erscheinen in den Borinium-Ionen alle Signale relativ zu den Bis(amino)fluorboran-Eddukten bei höherer Frequenz. Die Tieffeldverschiebung beträgt sowohl für die tert.-Butyl-als auch für die Me_3Si -Gruppe 0.2 bis 0.3 ppm, was durch die stärkere Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in der BN- π -Bindung der Kationen erklärt werden kann.

Das Benzyl-tert.-butylamino-tert.-butyl-trimethylsilylamino-fluorboran 14 führt zu einem AB-Spinsystem für die Protonen der Methylengruppe. Dieser Befund läßt sich nur durch gehinderte Rotation um die BN-Bindungen erklären, die durch die sperrigen Substituenten hervorgerufen wird. Somit besitzt das Molekül eine Chiralitätsebene.

Tabelle 2 ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Bis(amino)bor(+1)-Kationen $(^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+\text{X}^-$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{R}_n]_2\text{B}^+$ und ihrer Edukte. (in ppm, Halbhöhenbreite in Hz, LM: $1=\text{C}_6\text{D}_6$, $2=\text{CD}_2\text{Cl}_2$).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Sonstige	LM	Kopplungen
	32.8 (285)	—	54.7 (C1) 38.8 (C2) 53.0 (C6)	1.23 $-\text{CH}_3$ 4.26 $-\text{CH}_2-$ 7.22 C_6H_5 (m)		1	
	38.7 (380)	—	59.5 (C1) 28.5 (C2) 49.7 (C6)	1.18 $-\text{CH}_3$ 3.88 $-\text{CH}_2-$ (s) 7.57 C_6H_5 (m)	$\delta^{27}\text{Al}$: 105.0	2	a) AB-System $J(\text{H},\text{H}): 12.3 \text{ Hz}$, $\Delta\nu = 20.9 \text{ Hz}$
	26.5 (360)	—	53.5 (C1) 30.5 (C2) 49.9 (C6)	1.07 $-\text{CH}_3$ 3.98 $-\text{CH}_2-$ 7.24 C_6H_5 (m)		1	
	36.4 (340) 24.5	—	52.7 (C1) 28.4 (C2) 43.8 (C6)	1.19 $-\text{CH}_3$ 4.01 $-\text{CH}_2-$ b) 7.38 C_6H_5 (m)		2	b) AB-System $J(\text{H},\text{H}): 20.3 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 25.05 \text{ Hz}$
	5.4 (195)	—	53.6 (C1) 33.2 (C2) 48.1 (C3) 34.6 (C4)	1.27 1.22 $^t\text{Bu}_2\text{N}-$		1	
	36.1 (375)	16.0	61.6 (C1) 32.6 (C2) 2.5 (C5) 60.3 (C3) 32.2 (C4)	1.57 $^t\text{Bu}_2\text{N}-$ 1.53 0.53		2	
	7.0 (260)	—	53.3 (C1) 32.7 (C2) 3.0 (C5) 48.1 (C3) 32.2 (C4)	1.28 1.19 0.21		CDCl ₃	
	36.1 (310)	15.1	60.6 (C1) 32.1 (C2) 2.0 (C3)	1.57 0.56		2*	

Tabelle 2. (Fortsetzung) ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Bis(amino)bor(+1)-Kationen
 $(^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+\text{X}^-$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{R}_n\text{N}]_2\text{B}^+$ und ihrer Edukte. (in ppm, Halbhöhenbreite in Hz,
 LM: $1=\text{C}_6\text{D}_6$, $2=\text{CD}_2\text{Cl}_2$)

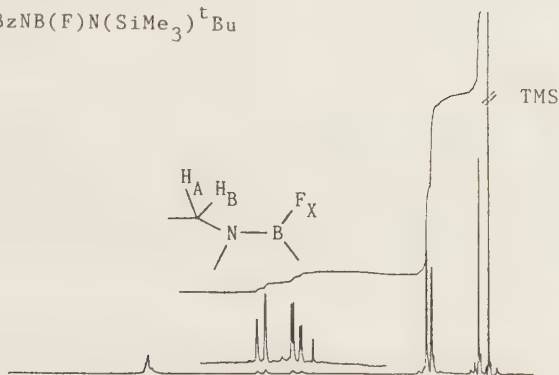
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	LM	Kopplungen
	27.1 (250)		54.3 (C1) 6.0 (C3) 30.0 (C2) a) 6.0 (C3) b)	1.34 c) 0.31	1	a) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 4.6 Hz b) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz c) $5J^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.0 Hz
	35.2 (350) -24.5	15.5	61.4 (C1) 32.2 (C2) 2.6 (C3)	1.54 0.53	2*	
	26.9 (350)		54.3 (C1) 4.5 (C5) 31.1 (C2) a) 51.9 (C6) b) 53.0 (C3) 126.4, 127.2 (C-Phenyl) 33.0 (C4) c) 128.1, 143.0	7.26 (m) 4.88, 4.40 d) 1.32 1.22 e) 0.20	1	a) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 5.0 Hz b) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz c) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 3.0 Hz d) AB-System, siehe Abb: 5 e) $5J^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.2 Hz
	35.8 (460) -24.5	16.6	61.6 (C1) 2.5 (C5) 32.3 (C2) 49.2 (C6) 59.0 (C3) 130.4, 131.0 29.0 (C4) 131.3, 132.6	7.5 (m) 4.32, 4.27 a) 1.55 1.17 0.33	2	a) AB-System, J(A,B): 12 Hz
	26.9 g) (360)	3.7 f)	54.3 (C1) a) 34.0 (C2) b) 4.1 (C3) c)	1.34 d) 0.29 e)	1	a) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.3 Hz b) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 3.0 Hz c) $4J^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.5 Hz d) $5J^{19}\text{F}^1\text{H}$: 0.8 Hz e) $5J^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.0 Hz f) $3J^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$: 7.3 Hz g) $1J^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 81.0 Hz
	32.8 (420) -24.5	19.4	59.2 (C1) 32.1 (C2) 1.7 (C3)	1.59 0.53	2*	

e: Meßtemperatur -30°C

Tabelle 2 (Fortsetzung) ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Bis(amino)bor(+1)-Kationen
 $(^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+\text{X}^-$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{R}_n\text{N}]_2\text{B}^+$ und ihrer Edukte. (in ppm, Halbhöhenbreite in Hz,
 LM: $1=\text{C}_6\text{D}_6$, $2=\text{CD}_2\text{Cl}_2$)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	LM	Kopplungen
$\begin{array}{c} \text{2 Me}_3\text{C}^{\oplus}\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\oplus}\text{F} \\ \text{4 Me}_3\text{Si}^{\oplus}\text{N}^{\oplus}\text{SiMe}_3\text{I}^{\oplus} \end{array}$	26.9 (260)	3.6 f) 0.4 g)	54.0 (C1) 32.8 (C2) a) 5.5 (C3) b) 3.7 (C4) c)	1.34 d) 0.27 0.22 e)	1	a) $4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 4.3 Hz b) $4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.3 Hz c) $4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.8 Hz d) $5\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.2 Hz e) $5\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.0 Hz f) $3\text{J}^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$: 5.9 Hz g) $3\text{J}^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$: 3.3 Hz h) $1\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 55.0 Hz
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{C}^{\oplus}\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\oplus}\text{SiMe}_3 \\ \text{Me}_3\text{Si}^{\oplus}\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\oplus}\text{SiMe}_3 \end{array}$	33.3 (400) -24.5	19.0 14.0	60.3 (C1) 32.5 (C2) 1.7 (C3) 2.1 (C4)	1.54 0.51 0.50	2*	
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BF}$	27.1 (240)	3.6 c)	3.5 (C1) a)	0.23 b)	1	a) $4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.7 Hz b) $5\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 0.7 Hz c) $3\text{J}^{29}\text{Si}^{19}\text{F}$: 6.2 Hz
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}^{\oplus}\text{BBr}_4^{\ominus}$	32.8 (430) -24.5	18.4	1.7	0.50	2*	

*: Meßtemperatur -30°C

Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 14

Erwartungsgemäß findet man für das entsprechende Salz 19 ebenso wie in 2 und 4 das AB-Spinsystem für die Methylenprotonen.

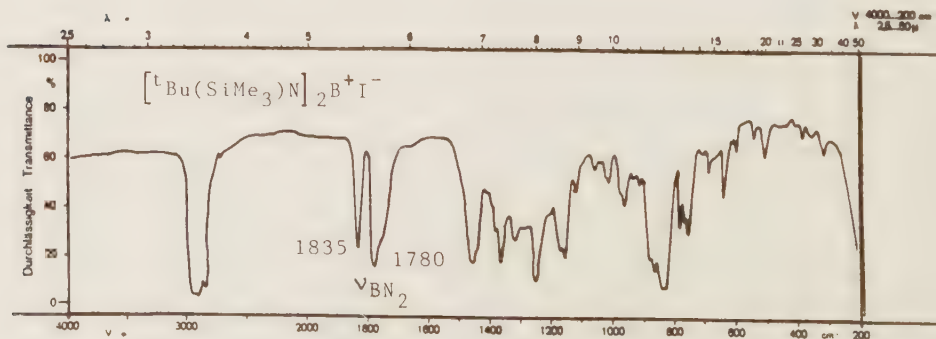
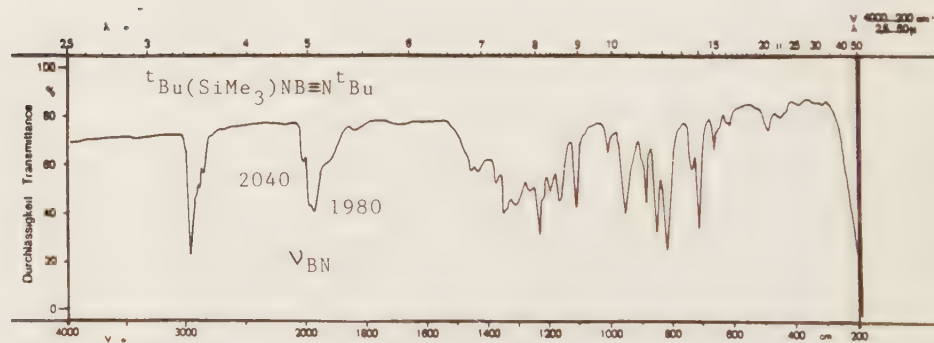
1.5.2.3 ^{29}Si -und ^{13}C -NMR-Spektren

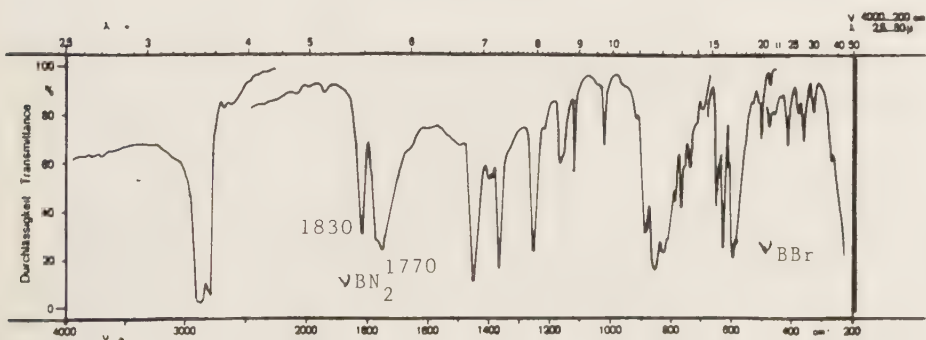
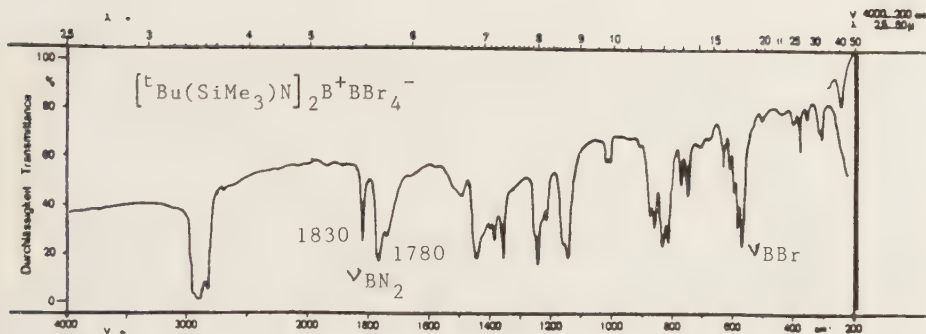
Die ^{29}Si -Resonanzen sprechen ebenso wie die des ^{11}B auf das Anion kaum an; wohl aber unterscheiden sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-}$ deutlich von $\text{R}(\text{SiMe}_3)\text{N-}$ Gruppen. Der Übergang von den Silylamino-fluorboran-Vorstufen zum Borinium-Ion ist mit einem Abschirmungsverlust von ungefähr 15 ppm verbunden, der sich mit einer geringeren Elektronendichte an den Stickstoff-Atomen durch die Kationbildung erklären läßt; aber auch die Änderung der lokalen Geometrie könnte zu diesem Effekt beitragen. Ein weiteres Charakteristikum ist die Entschirmung der quarternären Kohlenstoffatome der tert.-Butylgruppe im ^{13}C -NMR um 6-7 ppm verglichen mit dem entsprechenden Ausgangsmaterial, die analoge Gründe haben dürfte.

1.5.2.4 IR-Spektren

Wie bereits in Abschnitt 1.2 auf Seite 9 berichtet zeigen Bis(amino)borinium-Ionen charakteristische IR-Banden im Bereich zwischen 1750 und 1900 cm^{-1} , die der antisymmetrischen BN_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden (siehe Abb. 3). Die ^{10}B / ^{11}B -Isotopenaufspaltung ist in der Regel gut erkennbar. Die $\nu_{\text{as}} \text{BN}_2$ -Bande spricht jedoch nur wenig auf den Silyl-Substitutionsgrad an. Pro neu eingeführter Me_3Si -Gruppe verringert sich die Bandenlage nur um ca. 5 cm^{-1} .

Abb. 6 IR-Spektren der silylsubstituierten Borinium-Kationen 8, 16 und 18 und des Aminoiminoborans 7 (in Nujol- bzw. Hostafionsuspension für die Salze; als Film für das Amino-imino-boran)





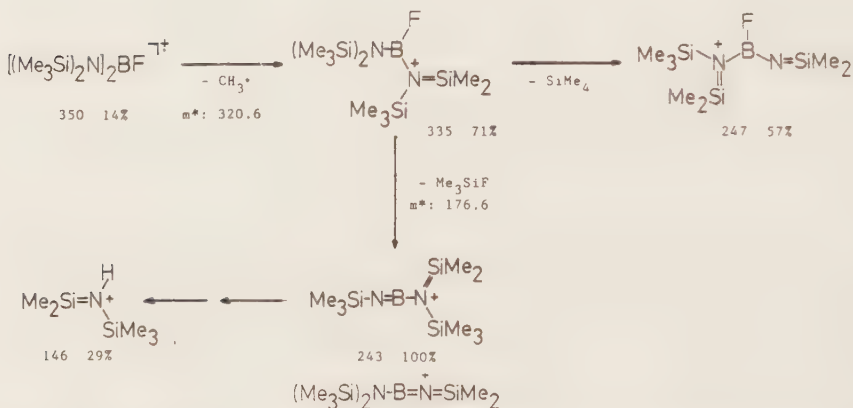
Beim Übergang vom Amino-iminoboran $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ 7 beobachtet man eine Schwächung der BN-Mehrfachbindung um 200 cm^{-1} . Die IR-Spektren von $[t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}]_2\text{B}^+\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{I}, \text{BBr}_4$) sind mit Ausnahme der intensiven BBr_4^- -Bande bei 600 cm^{-1} nahezu identisch ²². Beim persilylierten Borinium-Kation 18 stellt sich im Vergleich zu $(t\text{Bu}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu})^+\text{I}^-$ 8 eine um $10 - 15\text{ cm}^{-1}$ niedrigere Bandenlage für ν_{BN_2} ein.

1.5.2.5 Massenspektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Zersetzlichkeit und der thermischen Labilität wurden von den Borinium-Salzen keine Massenspektren aufgenommen, wohl aber von einigen Bis(amino)fluorboranen.

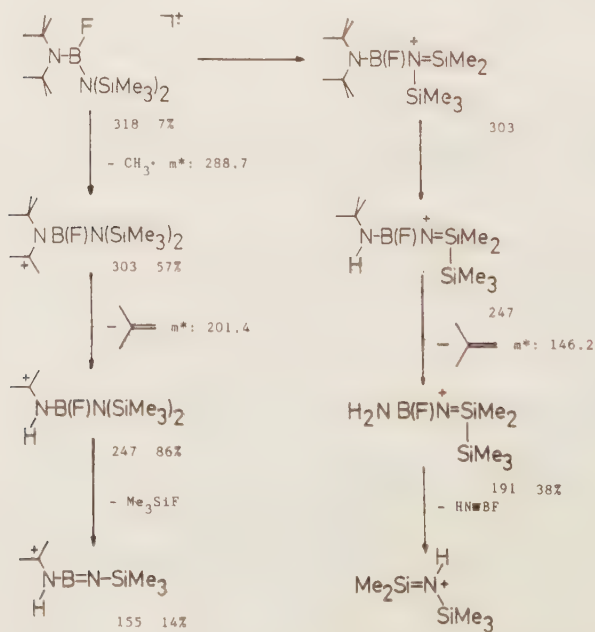
Schema 1 Zerfall von Bis(bis(trimethylsilyl)amino)fluorboran 13

(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si)

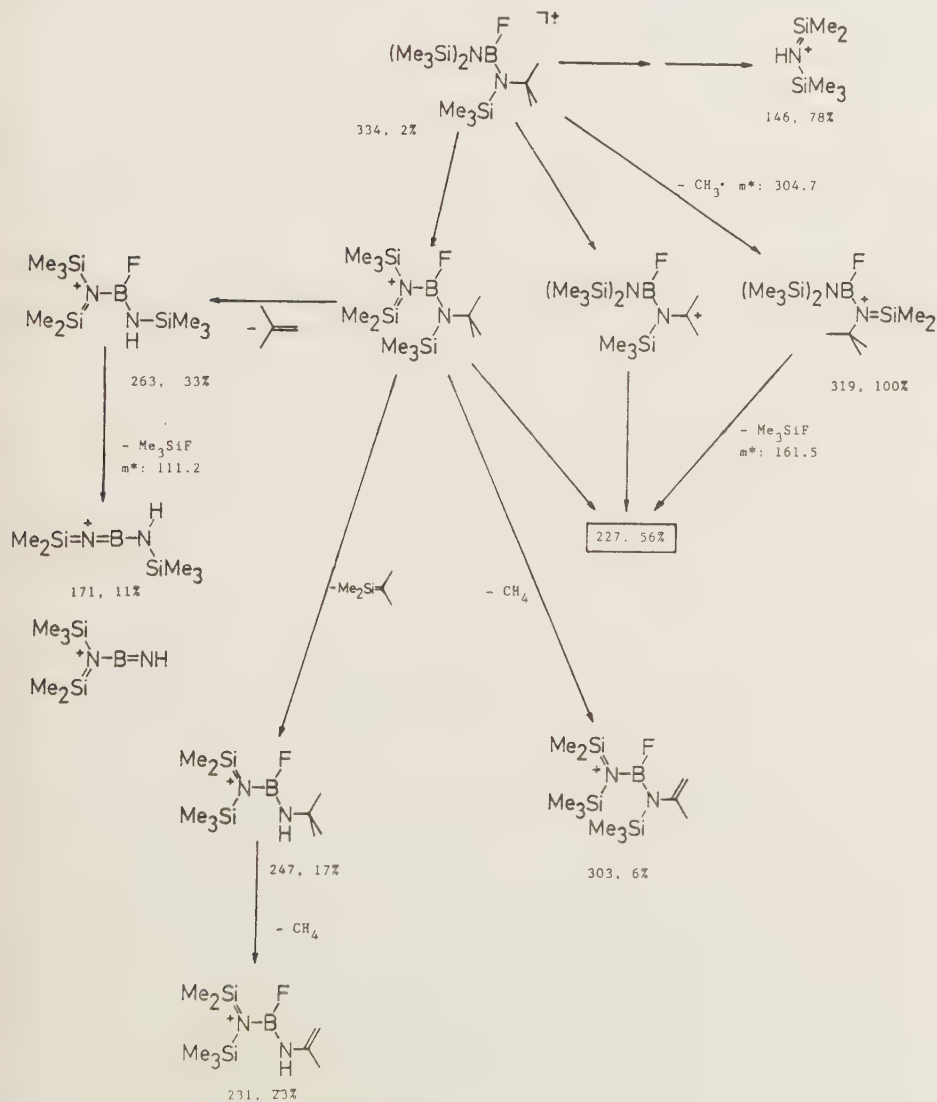


Schema 2 Zerfall von Di-tert.-butylamino-bis(trimethylsilyl)aminofluorboran 10

(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si)



Schema 3 Zerfall von Bis(trimethylsilylamino)(tert.-butyl-
trimethylsilylamino)fluor-boran 12
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si)



Während das Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$ bekannt ist ¹⁵⁾, fehlen entsprechende Angaben für das verwandte Bis(amino)fluorboran $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BF}$ 13, obwohl diese Verbindung schon seit über 20 Jahren literaturbeschrieben ist ²³⁾.

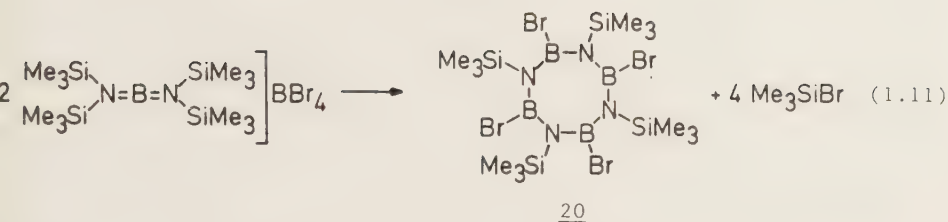
Wie dem Zerfallsschema 1 zu entnehmen ist, treten nur wenige Bruchstücke auf, deren Zerfallsweg zum Teil durch metastabile Peaks gesichert ist. Aus dem Molekülion wird zunächst ein Methylradikal aus der Me_3Si -Gruppe abgespalten. Das $(\text{M}-\text{Me})^+$ -Kation hält sich für den weiteren Zerfall zwei Wege offen; zum Einen die Abspaltung von Me_4Si und zum Anderen die Eliminierung von Me_3SiF , wobei für das entstehende Kation wie dargestellt, mehrere Strukturen diskutiert werden können.

Die verschiedenen Me_3Si -substituierten Vertreter 10 und 12 zeigen im Grunde die gleichen Fragmentierungsmuster, nur ist, durch die tert.-Butylgruppe mit der Möglichkeit der Methylradikalabspaltung und der Isobuteneliminierung eine weitere Variante dazugekommen, sodaß sich die Zahl der Strukturvarianten für ein Bruchstück identischer Masse erhöht. In gewissem Maße beobachtet man auch bei 10 und 12 die Me_3SiF -Eliminierung zu Amino-iminoboran-Kationen.

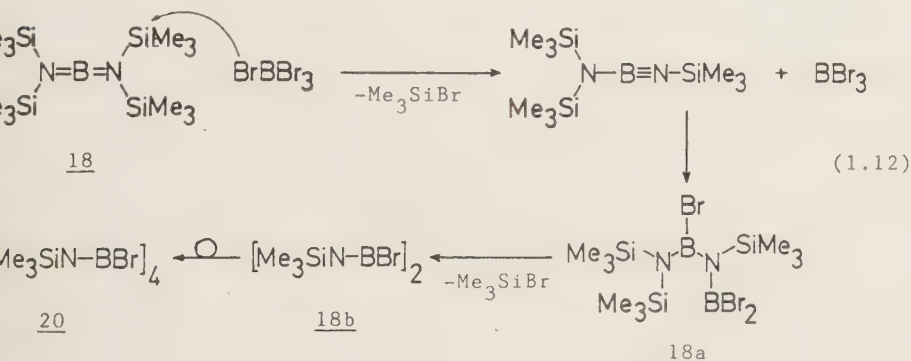
Auffällig ist aber, in allen Fällen, daß keine Abspaltung von Me_3SiF aus dem Molekülion stattfindet ²⁴⁾.

1.6 Zersetzung des Bis(bis(trimethylsilyl)amino)borinium-tetrabromo-borats 18

Das Salz 18, mit dem höchsten Grade an Silylsubstitution ist in Lösung instabil. Nach 4 h bei RT in CH_2Cl_2 ist das Signal des BBr_4^- -Anions nicht mehr nachweisbar. Das Bor-NMR-Signal bei hohen Frequenzen hat sich hingegen in seiner Lage nur minimal verändert ($\delta^{11}\text{B}$: 32.8 $\rightarrow$ 32.0); jedoch nimmt seine Halbhöhenbreite von 480 auf 300 Hz deutlich ab. Der bei RT im ÖV flüchtige Bestandteil besteht neben dem Lösungsmittel nur aus Me_3SiBr . Als bei RT nicht flüchtiges Zersetzungsprodukt, wurde das Borazocin $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$ 20 isoliert; d.h. das Salz 18 zerfällt gemäß (1.11).



Die Bildung von 20 läßt sich im Sinne der Reaktionsfolge (1.12) formulieren.



Ausgehend vom Salz 18 könnte über SiN-Spaltung zunächst 18a entstehen, das unter intramolekularem Verlust von Me₃SiBr zunächst das Diazadiboretidin 18b liefert, das dann zum Bora-cin 20 dimerisiert²⁵⁾. Derartige, funktionell substituierte Diazocine sind in der Literatur nur vereinzelt beschrieben. Ähnliche Verbindungen seien (tBuN-BCl)₄ und (tBuN-BBr)₄ nennen, die aus den entsprechenden Bortrihalogeniden und tert.-Butylamin bei erhöhten Temperaturen²⁶⁾, oder beim Erhitzen von tBu(SiMe₃)NBX₂ (X=Cl, Br)²⁷⁾ erhalten werden. Durch Substitutionsreaktion am Halogen sind andere funktionelle Gruppen, wie z.B. -N₃ oder -NCO einführbar²⁸⁾.

1.6.1 Spektroskopische Charakterisierung

Das Borazocin 20 zeigt sowohl im ^{13}C -, als auch im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur ein Signal. Die Daten von 20 sind in Tabelle 2 aufgelistet. Im Infrarot-Spektrum kann die BN-Valenzschwingung bei 1460 cm^{-1} lokalisiert werden, sie ist im Vergleich zu $(^t\text{BuN-BBr})_4^{26)}$ um 75 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben.

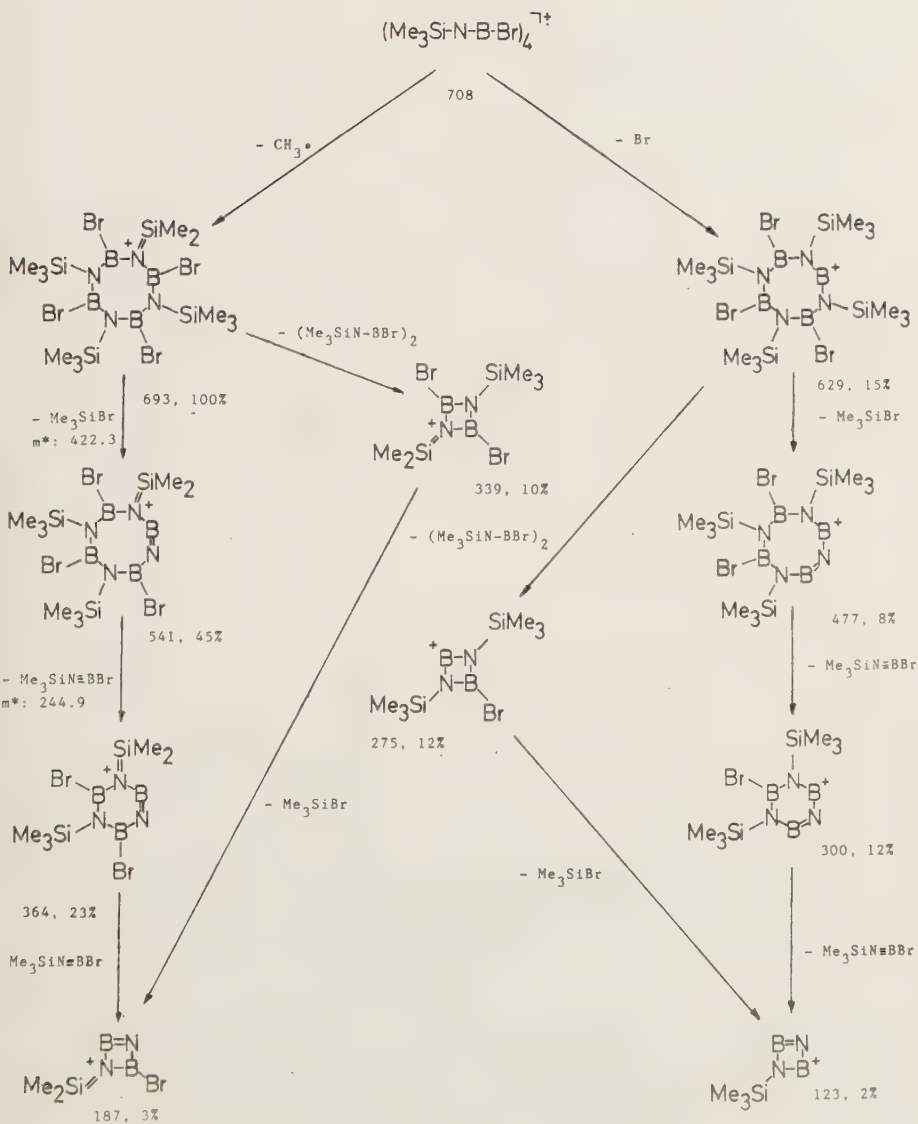
1.6.2 Massenspektroskopische Untersuchung

Schema 4 zeigt die Fragmentierung des Borazocins 20. Die meisten Teilschritte sind durch metastabile Peaks gesichert. Die intensivsten Signale resultieren aus der Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion, das selbst nicht beobachtet wird, und der anschließenden Eliminierung von Me_3SiBr . Aus diesem Bruchstück bricht dann die monomere Einheit ($\text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{BBr}$) heraus. Die Abspaltung eines Diazadiboretidin-Fragments aus M^+ wird nur zu einem sehr geringen Anteil beobachtet. Bei der Me_3SiBr -Eliminierung, als auch nach dem Verlust des Monomeren sind für die Bruchstücke der Massenzahlen 541 und 364 mehrere Stellungsisomere denkbar.

Auch durch Abspaltung eines Brom-Atoms aus dem Molekül-Ion wird eine Zerfallsreihe begonnen; weitere Bruchstück-Ionen entstehen dann unter Verlust an Me_3SiBr und $\text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{BBr}$.

Schema 4 Zerfall des Borazocins 20

(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si und ^{79}Br)

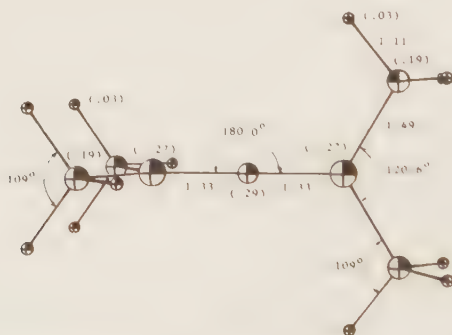


1.7 MNDO-Berechnungen ²⁹⁾ an Bis(amino)borinium-Kationen

In Abschnitt 1.5.1 sind einige Ergebnisse von STO-3G-Rechnungen an Bis(amino)borinium-Kationen kurz diskutiert worden. Diese sollten mit den Daten verglichen werden, die mit Hilfe der semiempirischen MNDO-Rechenmethode von DEWAR und THIEL erhalten wurden.

Der Grundkörper, $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{NH}_2^+$, als auch sein permethylierter Vertreter besitzen nach der Geometrieoptimierung D_{2d} -Symmetrie: die Konfiguration mit zueinander orthogonal stehenden R_2N -Gruppen stellt das System mit der geringsten Gesamtenergie dar. Dieses Ergebnis bestätigt die für diese Systeme aufgrund qualitativer Überlegungen erwartete Allen-analoge Struktur.

Abb. 7 Berechnete Struktur für $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.

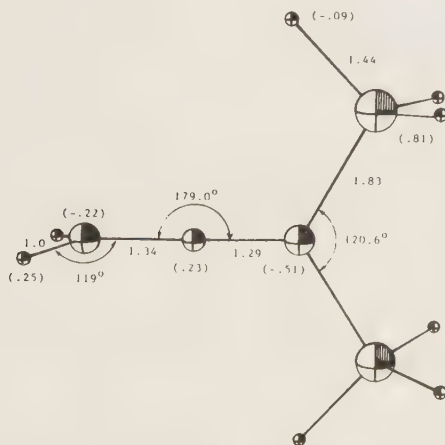


Der so berechnete BN-Abstand zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem, der aus der Röntgenstruktur von 2 ermittelt wurde.

Für die Bis(amino)borinium-Kationen lassen sich, wie auf Seite 1 dargestellt, eine Reihe von Grenzstrukturen formulieren. Aus den Daten geht klar hervor, daß die Formulierung als Bor-Kation durchaus korrekt ist, da das Bor-Atom den Großteil der positiven Ladung trägt, während der Rest der positiven Ladung auf die Methylkohlenstoffe verteilt ist; die Stickstoff-Atome dagegen tragen eine negative Überschußladung.

Für das N,N-disilylsubstituierte Bis(amino)borinium-Kation ist ebenfalls die Konformation mit orthogonaler Einstellung der Substituenten, diejenige mit der geringsten Gesamtenergie. Abb. 8 zeigt die nach dem MNDO-Verfahren für $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiH}_3)_2^+$ zu erwartende Struktur.

Abb. 8 Berechnete Struktur für $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiH}_3)_2^+$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Netto-ladungen in Klammern.



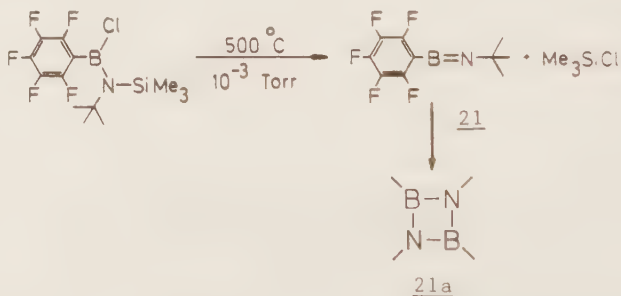
Verglichen mit dem Grundkörper $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{NH}_2^+$ weist das H_3Si -substituierte Modellsystem einige Besonderheiten auf. Das BN_2 -Gerüst wird unsymmetrisch, wobei sich der BN -Abstand am silylsubstituierten Teil überraschenderweise noch etwas verkürzt, während er zu H_2N -Gruppe hin, etwas länger wird ⁶⁰). Verändert hat sich auch das Bild der Ladungsverteilung, denn das Bor-Atom trägt nun eine geringere positive Ladung, was experimentell durch die Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bestätigt wird.

2 Darstellung und Charakterisierung von Amino-imino-boranen

2.1 Einleitung

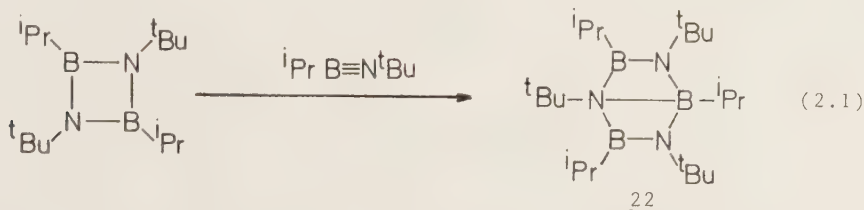
Bereits in den vierziger Jahren diskutierten WIBERG et. al.³⁰⁾ Borimide (Azaboraacetylene) als reaktive Zwischenstufen bei der Bildung von Borazinen (Triazatriborabenzole) aus Amin-boranen unter thermischer H_2 -, HX - und CH_4 -Eliminierung. Durch Abfangreaktionen z.B. mit Organylaziden zu Tetraazaborolinen³¹⁾ gelang der erste experimentelle Nachweis von Borimid-Zwischenstufen.

Die von PAETZOLD et. al. durchgeführte Gasphasenthermolyse von Chlor-(trimethylsilyl)-tert.-butylamino-pentafluorphenyl-boran führte schließlich zur Isolierung des ersten, in Substanz gefaßten monomeren Borimids³²⁾.



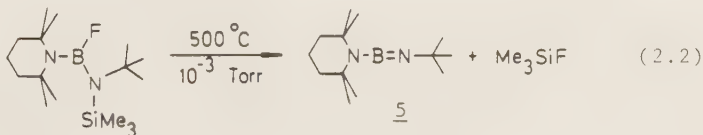
Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen am Bor- und/oder Stickstoff-Atom und ein entsprechendes 'know-how' in der Gasphasenthermolyse gelang es, die Bildung der monomeren Spezies zu bevorzugen. In Substanz dimerisiert 21 bereits bei RT rasch zum thermodynamisch stabilen Diazadiboretidin 21a. Verringert man die Raumerfüllung der Substituenten, so beobachtet man nur ein Diazadiboretidin bzw. auch ein Borazin.

Durch geeignete Wahl der Substituenten konnten PAETZOLD und Mitarbeiter nach (2.1) das BN-Analoge eines Dewar-Benzols 22 isolieren ³³).

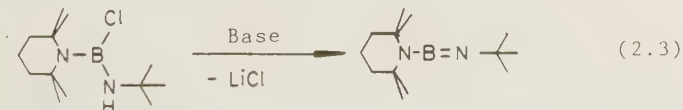


Durch Pyrolyse von Boranen des Typs $\text{RB}(\text{NR}'\text{SiMe}_3)\text{Hal}$ bzw. Diorganylaziden u.a. sind mittlerweile unter optimierten Bedingungen auch Borimide mit weniger sperrigen Resten zugänglich ³⁴).

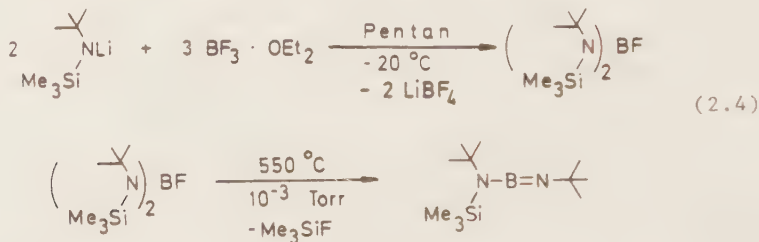
In Zusammenarbeit mit P.I. PAETZOLD konnten S. WEBER und H. NÖTH bei der Gasphasenpyrolyse von (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)fluor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran nach (2.2) das (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 5 als erstes Amino-imino-boran gewinnen ¹⁹).



5 läßt sich präparativ bequem durch Eliminierung von HCl nach (2.3) aus (tert.-Butylamino)chlor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran in Gegenwart starker, sterisch anspruchsvoller Basen darstellen ^{8, 35}).



Diese Syntheseart erlaubte es, eine ganze Palette neuer Amino-imino-borane bereitzustellen ⁸⁾. Ferner konnte über Gasphasen-thermolyse nach (2.4) das (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)-(tert.-butylimino)boran 7 dargestellt werden ⁸⁾, über das mittlerweile auch PAETZOLD et. al. berichtet haben ¹⁴⁾.



2.2 Aspekte der Bindungsverhältnisse in Amino-imino-boranen

Der Dreifachbindungscharakter der BN-Bindung in den Imino-boranen folgt aus den spektroskopischen Daten dieser Verbindungsklasse und ihrer chemischen Reaktivität. Die Dreifachbindung wird nachfolgend ohne die Angabe von Formalladungen formuliert. Iminoborane sind ¹¹B-NMR-spektroskopisch durch chemische Verschiebungen zwischen 12-5 ppm charakterisiert, ein Bereich in dem auch tetrakoordiniertes Bor absorbiert. Schließlich zeigen Röntgenstrukturbestimmungen an Iminoboranen bzw. Amino-imino-boranen sehr kurze BN-Abstände. Im tert.-Butyl(tert.-butylimino)boran wurde die BN-Bindungslänge zu 1.258 Å ³⁶⁾ beim (tert.-Butylimino)(tris(trimethylsilyl)silyl)boran verkürzt sich dieser zu 1.221 Å ³⁷⁾, während im Tetramethylpiperidino(tri-tert.-butylphenyl)iminoboran er mit 1.247 Å ³⁸⁾ wiederum etwas länger ist. Diese BN-Abstände sind damit im Vergleich zum (tBuBzN)₂B⁺AlCl₄⁻ 2 deutlich verkürzt und entsprechen dem C-C-Abstand in den isoelektronischen Acetylenen.

2.3 Darstellung und Charakterisierung neuer Amino-imino-borane

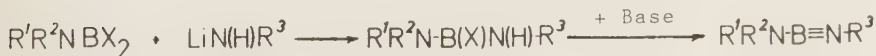
Einige physikalische Daten bekannter Amino-imino-borane führt Tabelle 3 auf. Sie zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit der ¹¹B-NMR-Verschiebung vom Substituenten am Iminostickstoff.

Tabelle 3 ^{11}B -und IR-spektroskopische Daten bekannter Amino-iminoborane

	$\delta^{11}\text{B}$	IR (cm^{-1})
$\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	5.6	2040, 1990 ¹⁹⁾
$\text{tmpB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$	12.1	2040, 1985 ⁸⁾
$\text{tmpB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3$	12.9	2040, 1985 ¹⁹⁾
$^t\text{Bu}_2\text{NB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	5.2	2040, 1990 ⁸⁾
$^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$	7.0	2040, 1980 ⁸⁾
$\text{tmpB}\equiv\text{NSiMe}_3$	17.4	1972, 1922 ¹⁹⁾

Diese Palette, perorganylsubstituierter Amino-imino-borane sollte durch Variation der Substituenten, insbesondere durch Einführung funktioneller Reste erweitert werden.

Die Darstellung der neuen Amino-imino-borane erfolgte nach dem bewährten Synthesekonzept, dessen schematischer Ablauf nochmals skizziert sei.



Nicht literaturbekannte Aminobordihalogenide und Bis(amino)-halogenboran-Vorstufen werden bei den jeweiligen Amino-imino-borane beschrieben. Um die neuen Amino-imino-borane bezüglich ihrer Stabilität und spektroskopischen Daten beurteilen zu können, werden sie mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ als Standard verglichen. Durch wechselseitiges variieren der Amino-bzw. Imino-Substituenten sollte ein detailliertes Bild über den Substituenteneinfluß auf die Stabilität der Amino-imino-borane gewonnen werden. Desweiteren wurde darauf geachtet, daß die Substituenten einfach und eindeutig interpretierbare Spektren, auch im Hinblick auf mögliche spätere Umsetzungen, liefern.

Zur Dehydrohalogenierung diente in allen Fällen das bewährte Amid, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ ^{8, 39)}.

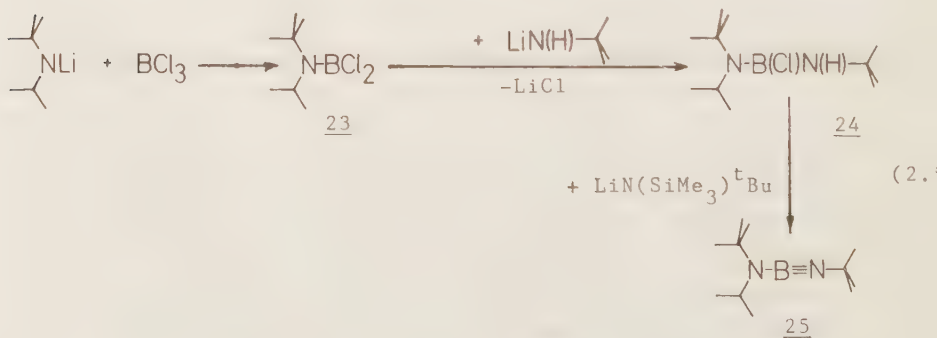
2.4 Amino-tert.-butyl-imino-borane

2.4.1 Darstellung von tert.-Butyl-isopropylamino-tert.-butyl-imino-boran

Amino-imino-borane benötigen zu ihrer kinetischen Stabilisierung sperrige Substituenten, sowohl am Amino-, als auch am Imino-Stickstoff. Unter Beibehaltung der tert.-Butylgruppe am Imino-Stickstoff sollten zunächst die Substituenten am Amino-Stickstoff variiert und sukzessive in ihrem sterischen Anspruch verkleinert werden.

Der Ersatz der tmp-Gruppe in 5 gegen die tert.-Butyl-isopropylamino-Gruppe stellt einen behutsamen Schritt in diese Richtung dar.

N-Lithio-tert.-butyl-isopropylamid reagiert mit BCl_3 in Pentan bei -40°C glatt nach (2.5) zum entsprechenden Aminobordichlorid 23, dessen spektroskopische Daten in Tabelle 4 aufgeführt sind. $^t\text{Bu}^i\text{PrNBCl}_2$ 23 läßt sich mit dem Amid $\text{LiN(H)}^t\text{Bu}$ glatt in das Bis(amino)boran, $^t\text{Bu}^i\text{PrNB(Cl)N(H)}^t\text{Bu}$ 24 überführen.



Die als Nebenreaktion denkbare zweifache Aminierung zu $^t\text{Bu}^i\text{PrNB(NH}^t\text{Bu)}_2$ bzw. HCl -Abspaltung zum Amino-imino-boran 25 wurde unter den gewählten Synthesebedingungen nicht beobachtet.

Das funktionalisierte Bis(amino)chlorboran 24 wird analysenrein isoliert, seine NMR-spektroskopischen Daten sind aus der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tert.-butylamino-chloro-tert.-butylisopropylaminoboran 24 reagiert mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ unter Dehydrohalogenierung bei RT in in Pentan glatt, gemäß (2.5) innerhalb von 3h zum Amino-imino-boran ${}^t\text{Bu}^i\text{PrNB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 25, dessen physikalisch-chemischen Daten ebenfalls in Tabelle 4 enthalten sind.

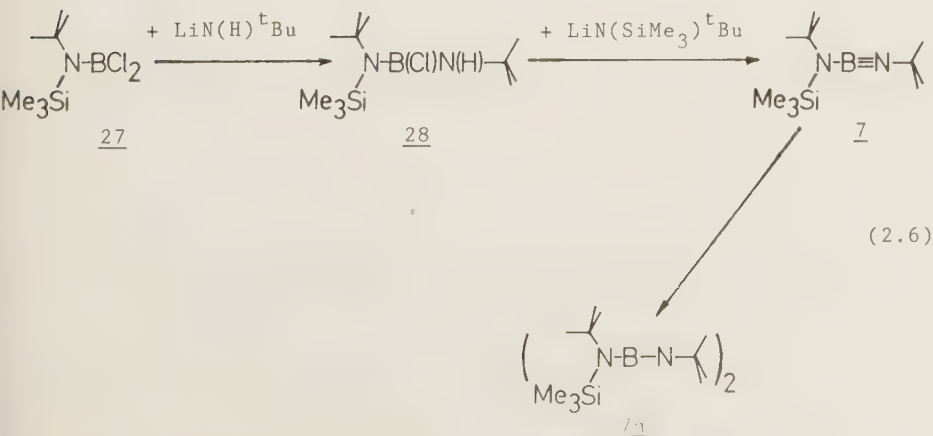
Das neue Amino-imino-boran 25 dimerisiert verglichen mit 5 etwas rascher, was dem geringeren sterischen Anspruch der Amino-substituenten zugeschrieben werden muß.

2.4.2 Tert.-butyl-trimethylsilylamino-tert.-butyl-imino-boran

Wie bereits erwähnt, gelang die Synthese dieses Amino-imino-borans über die Technik der Gasphasenthermolyse unabhängig voneinander in zwei Arbeitsgruppen ^{8, 14}).

Daher erschien es überprüfenswert, ob das Amino-imino-boran 7 auch durch Dehydrohalogenierung des entsprechend funktionalisierten Bis(amino)chlorborans darstellbar sei.

Das literaturbekannte Tert.-butyl-trimethylsilylamino-dichlorboran, ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NBCl}_2$ 27 ²⁷⁾ reagiert mit $\text{LiN}(\text{H})^t\text{Bu}$ bei RT in 73proz. Ausbeute zum entsprechenden Bis(amino)chlorboran, ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$ 28. Zu ca. 20proz. findet dabei auch doppelte Aminierung zum Trisaminoboran ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ statt, das destillativ abgetrennt werden kann.



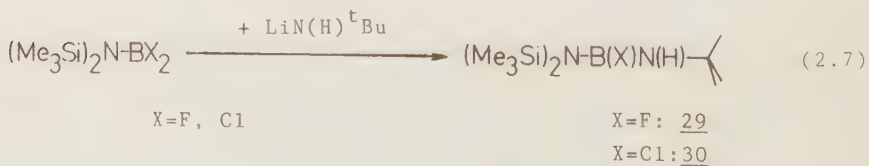
Zur HCl-Abspaltung aus 28 wurde das schon mehrfach bewährte $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ eingesetzt. Eine Substitution zum Bis(tert.-butyl-trimethylsilylamino)tert.-butylaminoboran erschien unwahrscheinlich, da bereits $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NBCl}_2$ 27 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ nicht mehr zum entsprechenden Bis(amino)chlorboran reagiert. Die HCl-Abspaltung aus 28 liefert das Amino-imino-boran 7, das in der Reaktionslösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar ist ($\delta^{11}\text{B}$: 5.6).

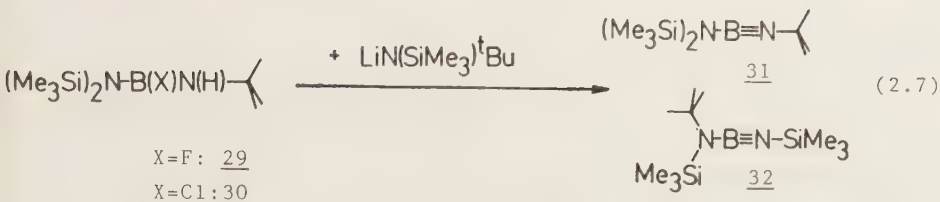
Kondensiert man jedoch das Lösungsmittel bei RT vollständig ab, so findet rasche Zersetzung zum Dimeren 7a statt. Somit ist ein günstigerer präparativer Zugang des Amino-imino-borans 7, neben der Gasphasenthermolyse nicht möglich.

2.4.3 Versuch der Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)-tert.-butyl-imino-boran

Unter Zugrundelegung der oben beschriebenen Ergebnisse sollte dieses Amino-imino-boran verdünnt, in Lösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisbar, aber nicht in Substanz, isolierbar sein.

Die Bis(trimethylsilylamino)dihalogenborane (Halogen=F ¹⁵), =Cl ¹⁶) reagieren bei RT glatt zu den entsprechend funktionalisierten Bis(amino)halogenboranen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{X})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$ 29 und 30. Wird das Chlorid eingesetzt, so erhält man zu etwa 10% das Trisaminoboran $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$, während beim Einsatz des Fluorborans keine Nebenprodukte entstehen. Dies erklärt sich mit der von B-F nach B-Cl abnehmenden Stärke der Bor-Halogen-Bindung ⁴⁰).

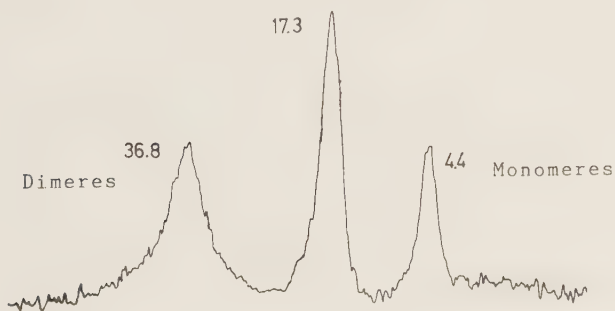




Die beiden Bis(amino)halogenborane 29 und 30 lassen sich destillativ analysenrein isolieren. Ihre NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Dehydrohalogenierung aus 29 und 30 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ als Base führt zu dem in Abb. 9 dargestellten ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung.

Abb. 9 ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (2.7)



Neben dem Signal für das Amino-imino-boran 31 und dessen Dimeres 31a enthält das Spektrum ein drittes Signal bei 17.3 ppm, das dem Amino-imino-boran 32 zugeordnet werden kann, zu dessen Entstehung Silylgruppenwanderung stattgefunden haben muß.

Aus der Reaktionslösung läßt sich nach Abkondensieren des LM und mehrmaliger Umkristallisation das Dimere isolieren.

Das im ^{11}B -NMR einheitlich aussehende Produkt, entpuppt sich jedoch im ^1H -und ^{13}C -NMR als Gemisch mit unterschiedlicher Substituentenverteilung. Dies läßt sich auch massenspektroskopisch anhand der vielfältigen Fragmente zeigen; massenspektroskopisch ausschließen kann man dagegen, daß neben den Diazadiboretidinen, im Gemisch noch Borazocine vorliegen.

2.5 Zusammenfassung

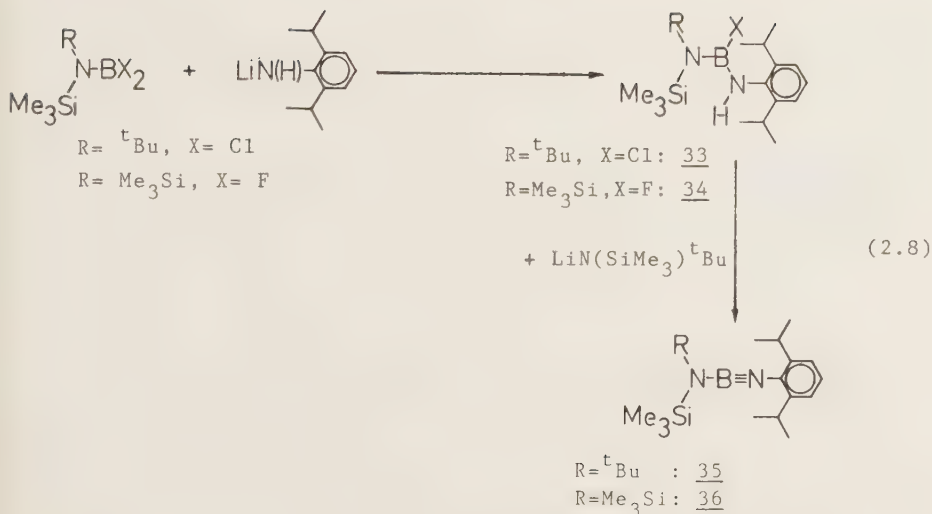
Amino-imino-borane mit einer tert.-Butylgruppe am Iminostickstoff sind nur dann als Monomere isolierbar, wenn die Aminofunktion mindestens mit einer Tert.-butyl- und einer Isopropylgruppe substituiert ist. Verringert man den sterischen Anspruch, dann sind die Amino-imino-borane in Reaktionslösung nachweisbar; nach der Isolierung enthalten sie dimeres Produkt und weitere Nebenprodukte in wechselnden Anteilen. Um auch Monomere mit der $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}$ - bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe zu synthetisieren, benötigt man folglich sperrigere Substituenten am Imino-Stickstoff als die tert.-Butylgruppe.

2.6 Amino-2.6-diisopropylphenyl-imino-borane

Das (2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-(2.6-diisopropylphenyl-imino)boran ist ein Amino-imino-boran, das aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen Organylgruppe am Imino-Stickstoff selbst in Substanz nicht mehr dimerisiert.

Folglich sollte es dieser Imino-Substituent erlauben, auch mit der $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}$ - und der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe stabile Monomere darzustellen.

Die Vorläufermoleküle 33 und 34 erhält man problemlos aus den Aminodihalogenboranen. Dabei wird das Lithiumamid als Pentansuspension eingesetzt.



Eine doppelte Aminierung zu den Trisaminoboranen $\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{B}(\text{NHR}')_2$ mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, ${}^t\text{Bu}$ und $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3{}^i\text{Pr}_2$ wird nicht beobachtet.

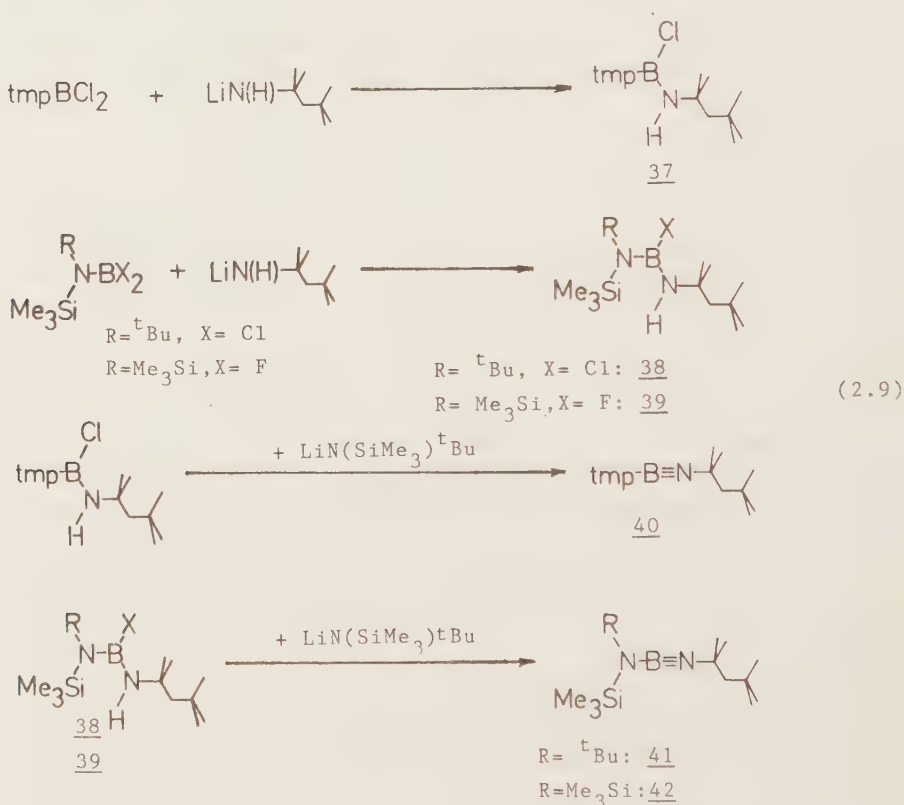
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ spaltet aus den Bis(amino)halogenboranen 33 und 34 leicht HX zu den entsprechenden Amino-imino-boranen 35 und 36 ab, die als viskose Flüssigkeiten in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Sie zeigen in Substanz isoliert, bei Lagerung im Tiefkühlfach (-18°C) keine Neigung zu Dimerisation. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 33 - 36 sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

2.7 Amino-1.1.3.3-tetramethylbutyl-imino-borane

Wie in Abschnitt 2.4.3 angedeutet, bedingt Stabilität des Monomeren durch entsprechend sperrige Substituenten einen Verlust an Reaktivität ⁴¹⁾. Es sollte deshalb untersucht werden, in welchem Bereich der 1.1.3.3-Tetramethylbutyl-amino-Rest anzusiedeln sei, d.h. ob sein sterischer Effekt mit dem der 2.6-Diisopropylphenyl-imino-Gruppierung vergleichbar ist.

Der Syntheseweg zu den Amino-imino-boranen des Typs $R_2NB\equiv NR'$ mit $R' = -C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ wird von den Gleichungen (2.9) wiedergegeben.

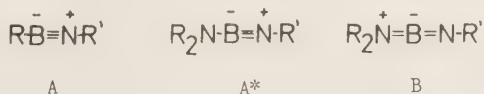


Die in analytisch befriedigender Reinheit anfallenden Bis-(amino)halogenborane 37 - 39 sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Nebenprodukte entstehen bei diesen Umsetzungen keine.

Die Dehydrohalogenierung gelingt nach (2.9) problemlos mit $LiN(SiMe_3)^tBu$. Die in guten Ausbeuten erhaltenen Amino-imino-borane 40 - 42 stellen klare, farblose, viskose Flüssigkeiten dar, die in Substanz keine Dimerisierungsneigung zeigen. Somit ist der stabilisierende Einfluß der 1.1.3.3-Tetramethylbutylgruppe mit dem der 2.6-Diisopropylphenylgruppe vergleichbar.

2.8 Spektroskopische Charakterisierung der perorganylsubstituierten Amino-imino-borane

Für Iminoborane des Typs $R-B=N-R'$ läßt sich nur eine einzige All-Oktett-Grenzstruktur A formulieren, die durch theoretische und experimentelle Befunde gestützt wird ³⁶⁾. Für die Amino-imino-borane ist neben der zu A analogen Formel A*, noch eine zweite kanonische Formulierung B in Erwägung zu ziehen.



2.9 NMR-spektroskopische Befunde

Die bisher greifbaren experimentellen und spektroskopischen Daten sowohl an Imino- wie Amino-imino-borane belegen, daß der Formel A* die dominierende Rolle zukommt. Die sich anschließende Diskussion soll klären, ob die neuen Amino-imino-borane ebenfalls in dieses Bild passen und ob die Formulierung A* zur alleinigen, qualitativen Beschreibung ausreichend ist.

Während in Doppelbindungssystemen zwei paramagnetische Beiträge zur Abschirmkonstante beitragen, und somit zu einer starken Entschirmung der beteiligten Kerne führen, fehlt in Dreifachbindungssystemen aufgrund der rotationssymmetrischen Anordnung der Elektronenwolke der paramagnetische Beitrag parallel zur Kernverbindungsachse. Bedingt durch diese magnetische Anisotropie erfahren die beteiligten Kerne eine bessere Abschirmung; Resonanzen bei niederen Frequenzen sind für die alkinanalogen Kerne, im Vergleich zu den alken-Analogen die Folge.

2.9.1 ¹¹B-NMR-Daten

In Tabelle 4 sind die ¹¹B-NMR-Daten aller in dieser Arbeit neu dargestellten Amino-imino-borane zusammengefaßt.

Die in Nuancen etwas unterschiedliche, aber generell sehr gute Abschirmung der ^{11}B -Kerne spricht für eine Dominanz der Struktur A*. Ferner geht aus den ähnlichen ^{11}B -Daten der Iminoborane hervor, daß der Aminoligand die ^{11}B -Verschiebung nur unwesentlich beeinflusst. Das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffs ist also weitgehend dort lokalisiert und trägt nicht, wie die Grenzstruktur B fordert, entscheidend zur Absättigung des Bor-Atoms bei.

Im Gegensatz dazu beeinflusst der Imino-Substituent, wie aus Tabelle 4 zu ersehen die ^{11}B -chemische Verschiebung beträchtlich. Ersetzt man nämlich dort die Alkylgruppe gegen einen Arylsubstituenten, so erfolgt eine Entschirmung des ^{11}B -Kerns um ca. 7 ppm; zurückzuführen auf den -M-Effekt des aromatischen Systems. Der Übergang von den Bis(amino)halogenboranen zu den Iminoboranen ist mit einer Verbreiterung des ^{11}B -Signals verbunden. Dies ist eine Folge des veränderten Feldgradienten am Bor, der zu einer rascheren Quadrupolrelaxation führt ⁴²⁾.

2.9.2 ^{13}C -NMR-Daten

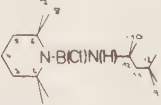
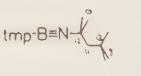
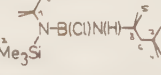
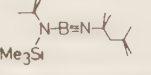
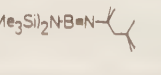
Beim Übergang vom freien Amin zu den Amino-bishalogenboranen, wie z.B. $^t\text{Bu}^i\text{PrNBCl}_2$; $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NBCl}_2$ beobachtet man für die quarternären Kohlenstoff-Atome in diesen Verbindungen eine starke Entschirmung. Sie ist Folge der Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die BN- π -Rückbindung. Das damit verbundene Elektronendefizit am Stickstoff setzt sich im Kohlenstoffgerüst, dieser Aminodichlorborane fort. Betrachtet man diese Sonden in den Bis(amino)chlorboranen, so ist dort, ausgehend von den Aminodichlorboranen, generell eine deutlich verbesserte Abschirmung festzustellen, wobei die Zahlenwerte der ^{13}C -Verschiebungen, jedoch nicht mehr diejenigen der sekundären Amine erreichen.

Kaum verändert sich dann die Verschiebung dieser ^{13}C -Sonden bei der Bildung des Amino-imino-borans aus den jeweiligen Bis(amino)halogenboranen.

Tabelle 4 ^1H - ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der Amino-imino-borane und ihrer Edukte. (in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
	31.2 (50)	59.8 C1 31.0 C2 50.3 C3 25.5 C4	1.22 1.28 3.30	
	28.8 (140)	54.0 C1 49.6 C5 30.5 C2 32.1 C6 46.1 C3 25.6 C4	1.25, 1.17 3.14 1.20 3.48 (NH)	
	6.7 (280)	52.4 C1 48.7 C5 29.8 C2 35.1 C6 44.3 C3 25.6 C4	1.36, 1.02 2.77 1.09	
	37.5 (65)	57.5 C1 32.6 C2 5.6 C3	1.33 0.30	
	31.1 (100)	53.2 C1 49.8 C4 31.4 C2 33.1 C5 4.4 C3	1.29, 1.20 0.21 3.74 (NH)	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$	18.3 (88)	2.6 a)	0.13 b)	a) $^4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz b) $^5\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.2 Hz
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BCl}_2$	37.3 (65)	5.4	0.43	
	24.5 (150)	3.1 C1 48.5 C2 a) 32.0 C3 b)	0.18 1.13 c) 2.62 (NH)	a) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.6 Hz b) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.9 Hz c) $^3\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 19.8 Hz
	30.2 (120)	3.0 C1 49.8 C2 31.5 C3	0.20 1.18 3.67 (NH)	
	32.0 (440)	54.3 C1 145.4 33.4 C2 135.1 5.1 C3 127.0 28.5 C4 123.6 24.0 C5	7.15 4.73 (NH) 1.43 0.39 3.50 1.24	C-Phenyl
	12.2 (540)	54.5 C1 142.8 32.9 C2 137.0 3.1 C3 132.7 29.1 C4 121.9 23.5 C5	7.15 1.29 0.26 3.77 1.35	C-Phenyl

Tabelle 4 (Fortsetzung) ^1H - ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der Amino-imino-borane und ihrer Edukte. (in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
	24.3 (450)	3.6 C1 144.7 28.8 C2 135.5 23.9 C3 126.1 123.5 C-Phenyl	7.15 4.00 (NH) 0.33 3.41 1.26
	11.7 (470)	3.6 C1 142.8 29.1 C2 136.9 23.4 C3 122.7 121.9 C-Phenyl	7.15 0.23 3.76 1.35
	30.3 (360)	54.1 C2,6 31.5 C9 40.3 C3,5 31.2 C10 18.0 C4 56.6 C11 32.0 C7,8 51.8 C12, 13	1.28 4.01 (NH) 0.95 1.32 1.54
	5.1 (270)	51.4 C2,6 32.1 C9 38.6 C3,5 36.4 C10 17.8 C4 57.1 C11 32.0 C7,8 51.7 C12, 13	1.22 1.26 1.38 1.53
	30.5 (250)	54.1 C1 30.9 C5 33.2 C2 57.2 C6 4.5 C3 53.3 C7, 8 31.9 C4	1.31 1.50 0.24 4.06 (NH) 0.95 1.26
	5.1 (300)	53.4 C1 36.0 C5 32.9 C2 57.1 C6 3.3 C3 51.6 C7, 8 32.0 C4	1.16 1.54 0.20 1.21 1.19
	24.2 (210)	3.2 C1 142.8 C2, 6 31.8 C2, 3 56.8 C4	0.21 1.45 3.47 2.75 (NH) 1.25
	4.5 (190)	2.4 C1 57.3 C4 32.0 C2 51.2 C5, 6 36.1 C3	0.07 0.46 1.19 1.41

Dieses Ergebnis, daß in keinem der Fälle eine Entschirmung auftritt spricht ebenfalls deutlich gegen einen hohen Beitrag der Grenzfomel B, da dort diese betrachteten quarternären Kohlenstoff-Sonden sich zu höheren Frequenzen verändern sollten.

Der am Imino-Stickstoff direkt gebundene Kohlenstoff erfährt eine erhebliche Signalverbreiterung als Folge einer beschleunigten ^{14}N -Quadrupolrelaxation.

2.9.3 ^1H -NMR-Daten

Die ^1H -NMR-Daten der neuen Amino-imino-borane zeigen in der Regel 'einfache' NMR-Spektren. Spezifische Veränderungen in der Verschiebung beim Übergang von $\text{R}_2\text{NB}(\text{Hal})\text{N}(\text{H})\text{R}'$ -Systemen zu den Amino-imino-boranen $\text{R}_2\text{NB}\equiv\text{NR}'$ kann man aus den vorliegenden Daten nicht ableiten. Die NH-Protonen in $\text{R}_2\text{NB}(\text{Hal})\text{N}(\text{H})\text{R}'$ lassen sich zwischen 2.6 und 4.8 ppm lokalisieren.

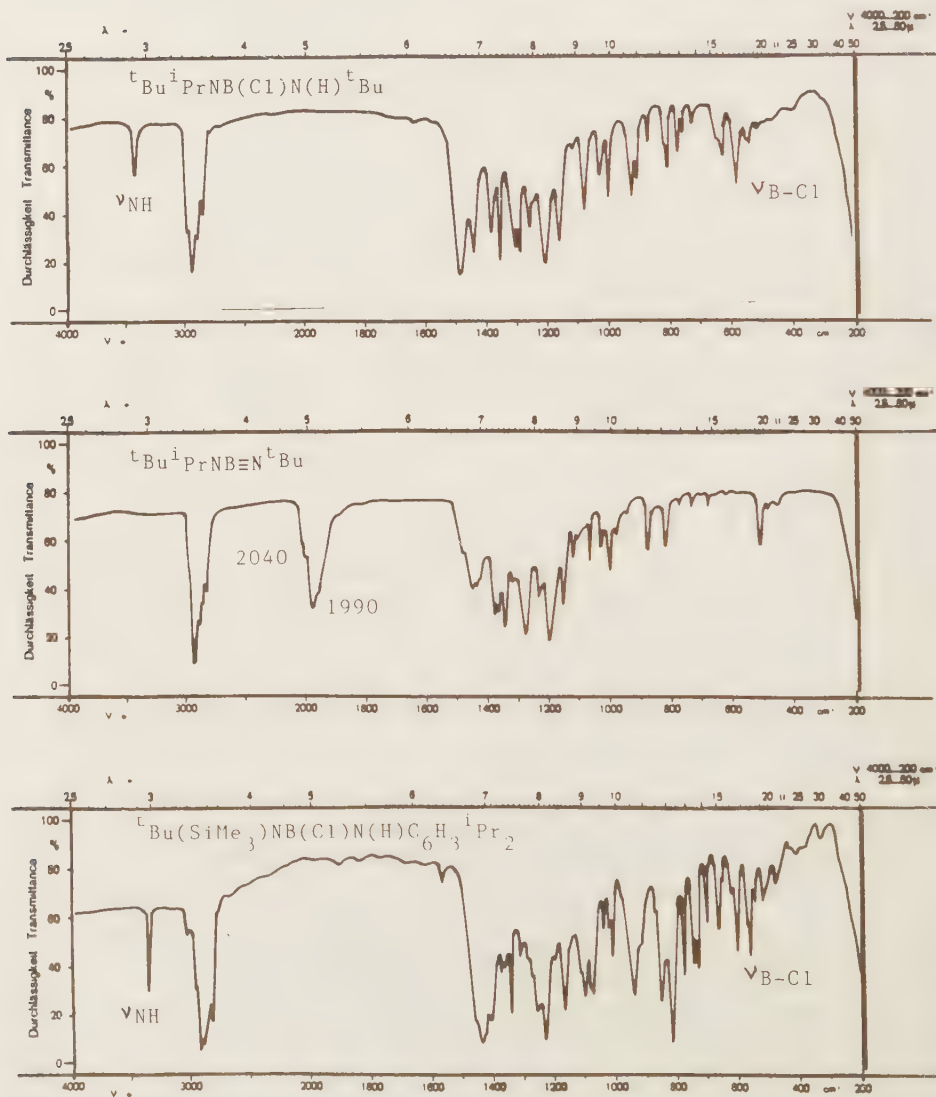
2.10 IR-Spektren

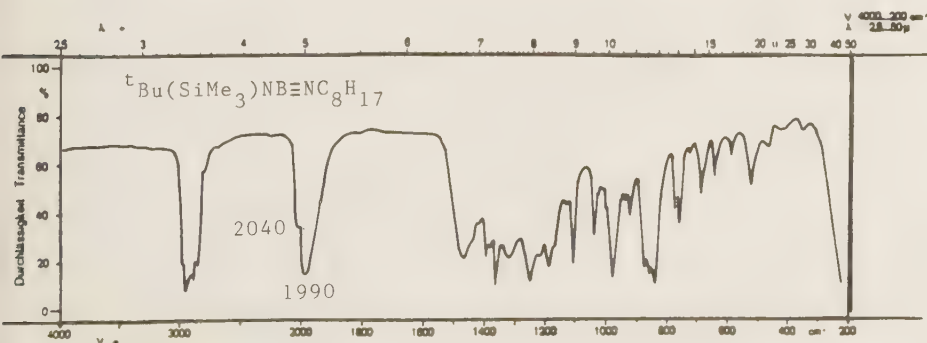
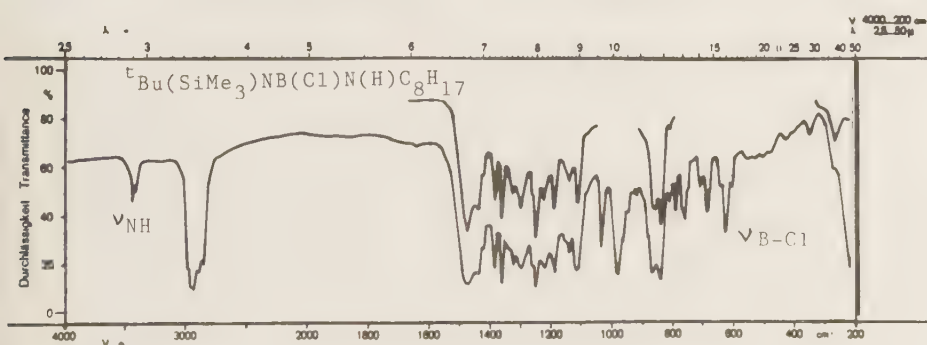
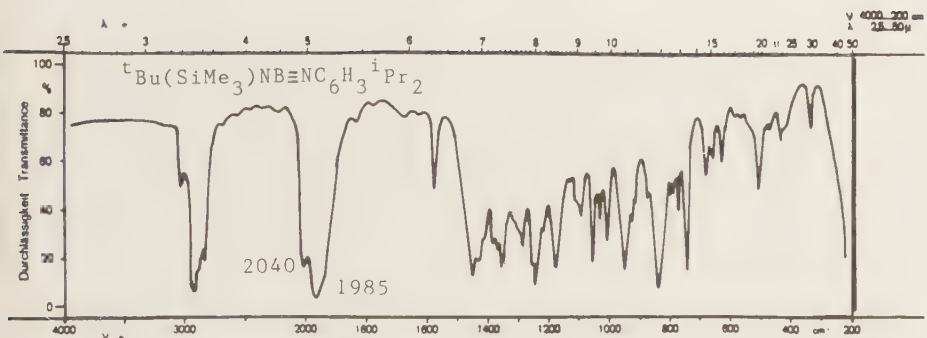
Die funktionalisierten Bis(amino)halogenborane zeigen starke BN-Absorptionsbanden im Bereich von 1200 bis 1400 cm^{-1} . Die NH-Streckschwingung beobachtet man, als mehr oder weniger intensive Bande zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} . Die Bor-Halogen-Schwingung liegt für die entsprechenden Borchloride zwischen 630 und 580 cm^{-1} , während man für die Fluorverbindungen Frequenzen um 700 cm^{-1} registriert.

In Analogie zu Iminoboranen $\text{RB}\equiv\text{NR}'$, zeigen die Amino-imino-borane $\text{R}_2\text{NB}\equiv\text{NR}'$ eine intensive Bande um 2000 cm^{-1} , die der BN-Mehrfachbindung zugeordnet wird.

In Abb. 10 sind repräsentativ die IR - Spektren von $^t\text{Bu}^i\text{PrNB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 25, $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ 35 und $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_8\text{H}_{17}$ 41 mit den jeweiligen Bis(amino)-halogenboranen dargestellt.

Abb. 10 IR-Spektren von $t\text{Bu}^i\text{PrNB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 25, $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ 35 und $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NC}_8\text{H}_{17}$ 41 mit den jeweiligen Bis(amino)halogenboranen (als Kapillarfilm).





Die Substituenten R am Amino-Stickstoff beeinflussen die Lage dieser Bande nur wenig, desgleichen auch die verschiedenen Kohlenstoff-Substituenten R' am Imino-Stickstoff. Starke Kopplungen der C_2N - bzw. NC -Schwingungen mit der BN -Mehrfachschwingung sind somit auszuschließen.

Unter der Annahme, daß es sich bei der Bande bei 1990 cm^{-1} um die $^{11}\text{B}-^{14}\text{N}$ -Valenzschwingung handelt, errechnet sich hierfür eine Kraftkonstante von 14.4 N/cm . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den für $\text{H}^{11}\text{B}\equiv^{14}\text{NH}$ bzw. $^t\text{BuB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ publizierten Daten von 13.1 und 13.3 ^{36, 43)}. Das isoelektronische Acetylen besitzt eine Kraftkonstante von 15.6 N/cm ⁴⁴⁾. Mit Hilfe der genannten Werte für die $^{11}\text{B}-^{14}\text{N}$ -Kraftkonstante errechnet sich die Wellenlänge der $^{10}\text{B}-^{14}\text{N}$ -Bande zu 2044 cm^{-1} ; unter den gegebenen Vereinfachungen des Zweimassen-Modells ⁴⁴⁾ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

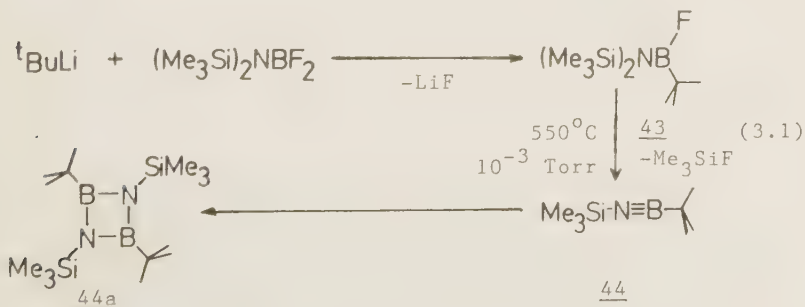
3. Iminofunktionelle Amino-imino-borane

Wie vorstehend beschrieben, beeinflussen Organylgruppen das BN-Mehrfachbindungssystem der Amino-imino-borane nur wenig. Daher sollten funktionelle Vertreter untersucht werden, deren Substituenten stark unterschiedliche induktive und mesomere Effekte erwarten lassen.

3.1 Trialkylsilyl-Iminoborane

Eine Trialkylsilylgruppe, am Imino-Stickstoff gebunden, sollte das Amino-imino-boran nachhaltiger stören als ein aromatischer Substituent; das Silicium-Atom ist elektropositiver als der Kohlenstoff, d-Orbital-Effekte sind nicht auszuschließen. Einige trimethylsilylsubstituierte Iminoborane sind bereits bekannt. So erhielt S. WEBER bei der Gasphasenthermolyse bei 550°C aus $\text{tmpB(F)N(SiMe}_3)_2$ das Amino-imino-boran $\text{tmpB}\equiv\text{NSiMe}_3$ ¹⁹⁾, U. KLINGEBIEL und M. HAASE beschreiben $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-B}\equiv\text{NSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-B}\equiv\text{NSiMe}_3$ als dimerisierungsstabile Iminoborane⁴⁵⁾.

Syntheseziel im Rahmen der erwähnten Zielvorstellung war das Iminoboran ${}^t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$. Nach Gl. (3.1) wird dazu das Vorläufermolekül ${}^t\text{BuB(F)N(SiMe}_3)_2$ 43 aus ${}^t\text{BuLi}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ dargestellt*). 43 wurde mittlerweile auch von A. MELLER und Mitarbeiter beschrieben, die es auf gleiche Weise darstellten⁴⁶⁾.



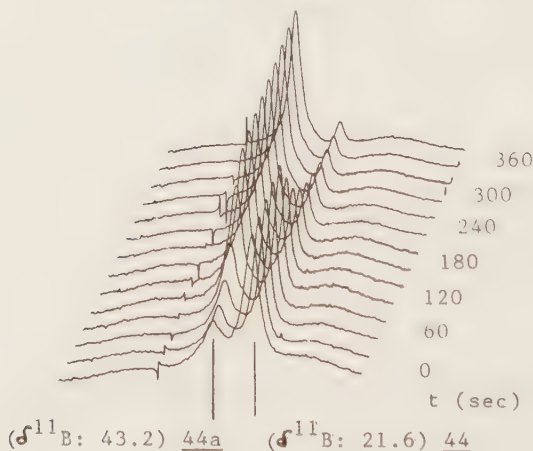
* Aus ${}^t\text{BuLi}$ und ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NBX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) ist das ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB(X)}{}^t\text{Bu}$ als Vorstufe für das ${}^t\text{BuB}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ weitaus einfacher und präparativ günstiger darstellbar. Die, bei der Gasphasenthermolyse erhaltenen Produkte sind mit dem von PAETZOLD publizierten identisch.

Die Gasphasenthermolyse liefert nach MELLER et. al. ⁴⁶⁾ nur das Diazadiboretidin 44a; das Monomere 44 wird zwar von den Autoren postuliert, aber nicht beobachtet.

Die Vermutung, daß $t\text{BuB-NSiMe}_3$ Zwischenprodukt auf dem Wege zum Diazadiboretidin ist, wird von den eigenen Untersuchungen belegt, denn 44 läßt sich als kurzlebige Spezies IR- und ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisen.

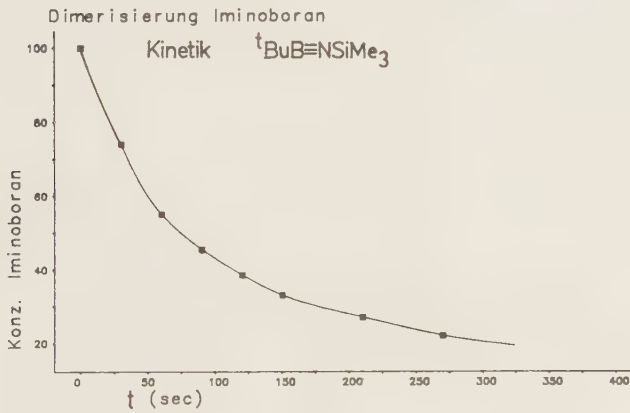
Die rasch verlaufende Dimerisierung des Iminoborans 44 ist ^{11}B -NMR-spektroskopisch erfaßbar. Abb. 11 belegt das Monomere und zeigt zeitabhängig die Bildung des Diazadiboretidin-Dimeren.

Abb. 11 ^{11}B -NMR-Spektrum der zeitabhängigen Bildung des Diazadiboretidins 44a aus dem $t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ 44.

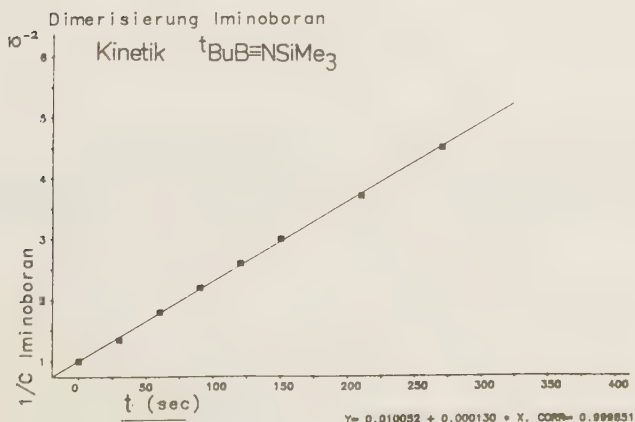


Die dem Integral zu entnehmende Konzentration bzw. Konzentrationsänderung an Iminoboran, gegen die Zeit aufgetragen, zeigt Abb. 12. Die Dimerisierung von 44 folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Dies steht im Einklang für den aus theoretischen Berechnungen zur Dimerisierung von $\text{HB}\equiv\text{NH}$ geforderten bimolekularen Synchronmechanismus ¹⁹⁾. Auf den Reaktionsablauf bei der Dimerisierung von Imino- bzw. Aminoimino-boranen wird in Kapitel 4 weiter eingegangen.

Abb. 12 Dimerisation des Iminoborans $t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ 44 in CDCl_3 bei RT als Reaktion 2. Ordnung.
a) Konzentration $t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ als Funktion der Zeit.

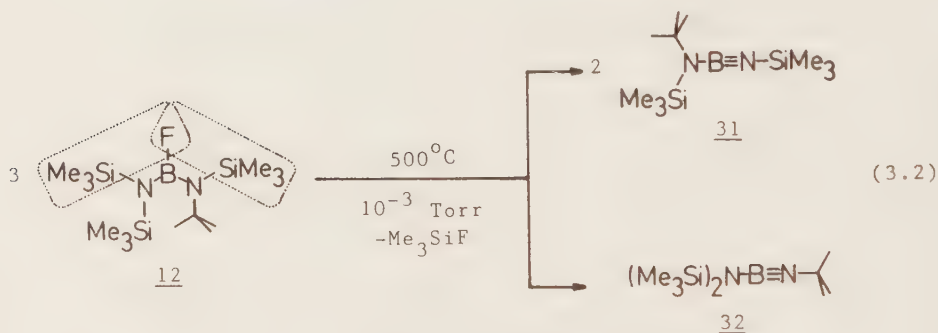


b) $1/\text{Konzentration } t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ als Funktion der Zeit.



3.2 Bis(trimethylsilylamino)-tert.-butyl-imino-boran

Die thermische Zersetzung des Bis(amino)fluorborans 12 könnte zu den beiden isomeren Amino-imino-boranen 31 und 32 führen; falls statistische Verhältnisse bei der Me_3SiF -Eliminierung vorliegen, müßten die beiden Monomeren 31 und 32 im Molverhältnis 2:1 auftreten.



Bei 500°C verläuft die Pyrolyse quantitativ, das ^{11}B -NMR-Spektrum ermöglicht die eindeutige Unterscheidung zwischen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 31 ($\delta^{11}\text{B}$: 4.4) und $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}\equiv\text{NSiMe}_3$ 32 ($\delta^{11}\text{B}$: 17.3), die in der Tat im statistischen 2:1 Molverhältnis anfallen.

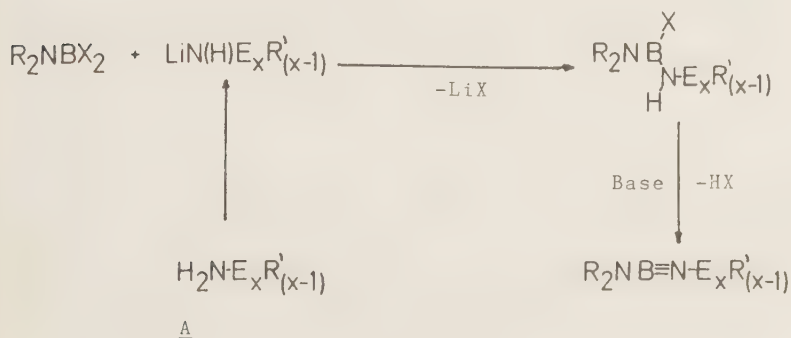
Allerdings konnte eine weitere Charakterisierung der Monomeren nicht durchgeführt werden, da die Verbindungen selbst in verdünnter Lösung rasch, mutmaßlich zu Diazadiboretidinen weiterreagieren.

3.3 Tetramethylpiperidino-imino-borane $\text{tmpB} \equiv \text{N}-\text{ER}_n$

Die baseninduzierte HX-Eliminierung aus entsprechenden Vorstufen eignet sich bei den Synthesen von Amino-imino-boranen in vielen Fällen besser als die Gasphasenthermolyse.

Nach diesem Syntheseschema sollten auch die Iminofunktionellen Amino-imino-borane aus entsprechenden Vorstufen darstellbar sein.

Ein allgemeines Schema ist nachfolgend aufgezeigt.



x: Wertigkeit des
Elements

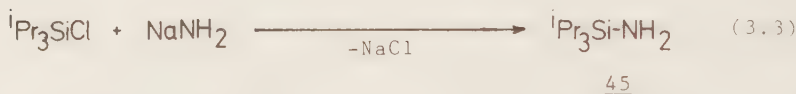
Limitierender Faktor dürfte bei diesem Syntheseweg der Zugang der Elementamine des Typs A sein. Diese Verbindungen sind nämlich nur dann darstellbar, wenn die Verbindung sterisch stabilisiert ist; d.h. eine Kondensation zu $(\text{R}'_{(x-1)}\text{E}_x)_2\text{NH}$ vermieden werden kann.

3.4 (Triisopropylsilylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-boran

In der Literatur sind nur wenige primäre Silylamine des Typs $\text{H}_2\text{N-SiR}_3$ beschrieben ⁴⁷⁾. Die Kondensationsneigung dieser Verbindungen zu $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ wird vorallem durch große Substituenten R eingeschränkt.

3.4.1 Darstellung von Triisopropylsilylamin 45

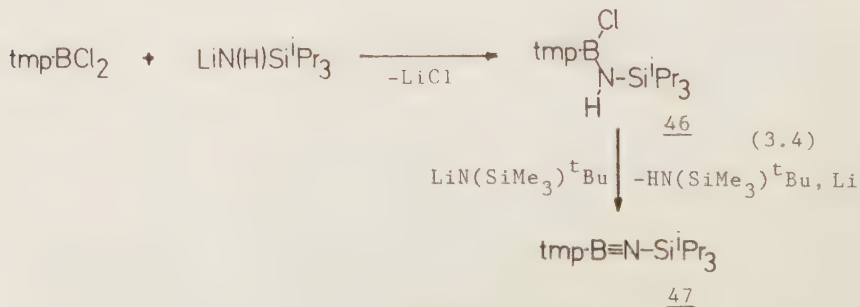
Triisopropylchlorsilan reagiert gemäß (3.3) mit Natriumamid in einen Benzol/Ether-Lösungsmittelgemisch glatt unter NaCl -Eliminierung zu Triisopropylsilylamin 45. Eine Kondensation zum Disilylamin $(\text{}^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{NH}$ wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.



Das Silylamin 45 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, deren spektroskopischen Daten die Tabelle 5 enthält.

3.4.2 (Triisopropylsilylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-boran

45 läßt sich mit ${}^n\text{BuLi}$ in Hexan zu $\text{LiN(H)Si}^i\text{Pr}_3$ metallieren. Dieses Amid reagiert mit tmpBCl_2 glatt zu Chlor-(triisopropylsilylamino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 46, das in hohen Ausbeuten, analysenrein anfällt.



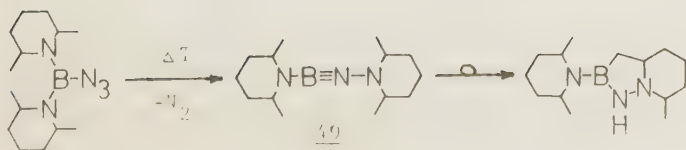
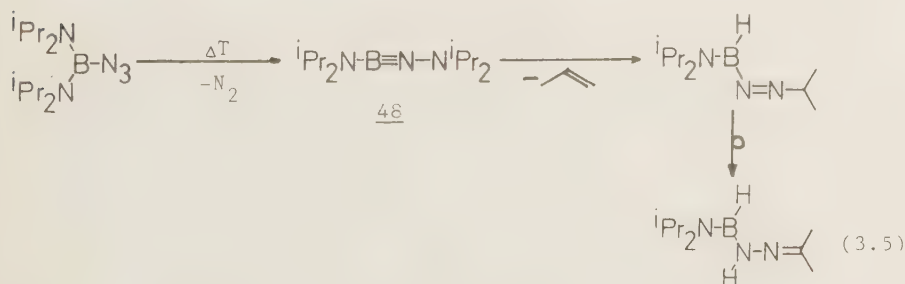
Die Abspaltung von HCl aus dem Bis(amino)chlorboran 46 gelingt bei RT gemäß Gl. (3.4) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$. Das farblose, viskose Amino-iminoboran 47 fällt dabei in guter Ausbeute an. Kristallines 47 erhält man aus Pentan bei -70°C . Die Kristalle zerfließen aber bei RT.

Die spektroskopischen Daten von 45 - 47 sind in Tabelle 5 aufgeführt.

3.5 Tetramethylpiperidino-(tetramethylpiperidino-imino)boran

Ein Amino-imino-boran-System mit einem weiteren, am Imino-Stickstoff gebundenen Stickstoff-Atom, also ein Hydrazin-Derivat, sollte über den bekannten α -Effekt der Hydrazine eine potentielle Donorfunktion für das BN-Mehrfachbindungssystem darstellen. Aus diesen Gründen wurde die Synthese der Titelverbindung als Zielmolekül angestrebt.

Bereits 1981 vermutete P. PAETZOLD und Mitarbeiter die Amino-imino-borane 48, 49 als Produkte der Gasphasenthermolysen von Bis(amino)azido-boranen. Wie in (3.5) gezeigt, sind 48 und 49 unter den Thermolysebedingungen instabil und lagern sich in verschiedener Weise um.

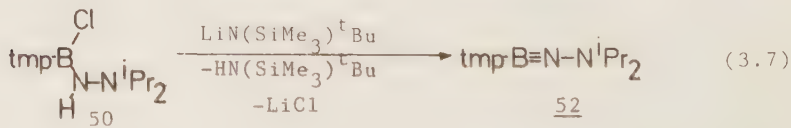


Zur gezielten Synthese eines Amino(amino-imino)borans erscheint die Gasphasenthermolyse demnach ungeeignet. Daher wurde die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus einer geeigneten Vorstufe untersucht.

Um die Oligomerisierungsgefahr der Zielverbindung zu unterdrücken waren sterisch anspruchsvolle Substituenten zu wählen. Als geeignete Hydrazine wurden $i\text{Pr}_2\text{N-NH}_2$ und tmp-NH_2 angesehen. Diese Hydrazine sind mit $^n\text{BuLi}$ /Hexan am Stickstoff metallierbar und werden als N-Lithio-Derivate isoliert. Mit tmpBCl_2 reagieren sie zu den entsprechenden Chlor-hydrazino-amino-boranen 50 und 51, die analysenrein erhalten werden.

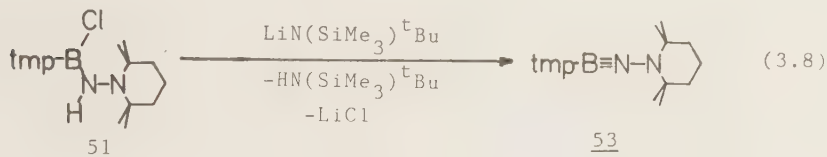


$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ erzeugt aus Chlor-(N,N-diisopropylhydrazino)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 50 in benzolischer Lösung gemäß (3.7) zwar das entsprechende Amino-imino-boran 52, das sich in Lösung ^{11}B -NMR-und IR-spektroskopisch charakterisieren läßt.



Bei Versuchen, $\text{tmpB}=\text{N-N}^i\text{Pr}_2$ 52 destillativ zu reinigen, erfolgt jedoch Zersetzung zu nicht näher untersuchten, festen Produkten.

Aus tmpB(Cl)N(H)tmp 51 läßt sich unter sonst gleichen Bedingungen das Amino-imino-boran tmpB=N-tmp 53 gewinnen; eine stabile pulverige Verbindung, die in 82 % Ausbeute anfällt.

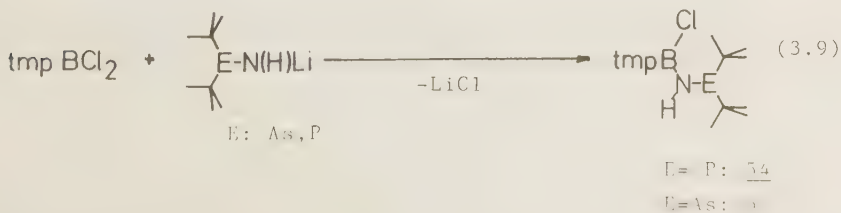


Die spektroskopischen Daten von 50, 51 und 53 sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

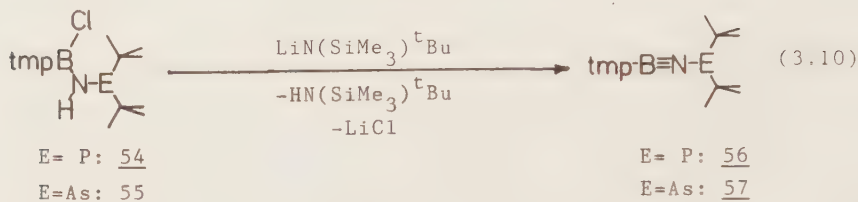
3.6 Tetramethylpiperidino(di-tert.-butylphosphan-imino)-bzw.-(di-tert.-butylarsan-imino)borane

Phosphor und Arsen als schwere Stickstoffhomologe könnten bei einem -B=N-PR_2 bzw. -B=N-AsR_2 - System die Möglichkeit eröffnen, Reaktionen am ER_2 -Rest, unter Erhalt des BN-Mehrfachbindungssystems durchzuführen. Aus ähnlichen Überlegungen, wie beim Stickstoff demonstriert, sind am Phosphor- bzw. Arsenrest sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie z.B. die tert.-Butylgruppe notwendig, um die funktionellen Iminoborane kinetisch zu stabilisieren.

Amino-di-tert.-butylphosphan und Amino-di-tert.-butylarsan, die als primäre Heteroelementamine nach Literaturvorschrift darstellbar sind, lassen sich mit $^n\text{BuLi}$ /Hexan problemlos in die N-Lithio-Derivate $\text{LiN(H)E}^t\text{Bu}_2$ überführen ^{49, 50}). Mit tmp- BCl_2 setzen sie sich gemäß (3.9) zu den entsprechenden Bis(amino)chlorboranen 54 und 55 um, die als farblose Pulver anfallen.



Mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ reagieren 54 und 55 unter LiCl - und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ -Bildung zu den Amino-imino-boranen 56 und 57.



Diese fallen, aus Pentan umkristallisiert, als farblose Pulver an. Die spektroskopischen Daten von 54 bis 57 sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

3.7 Tetramethylpiperidino-(1.3-di-tert.-butyl-1.3.2-diazaborolidinylimino)boran

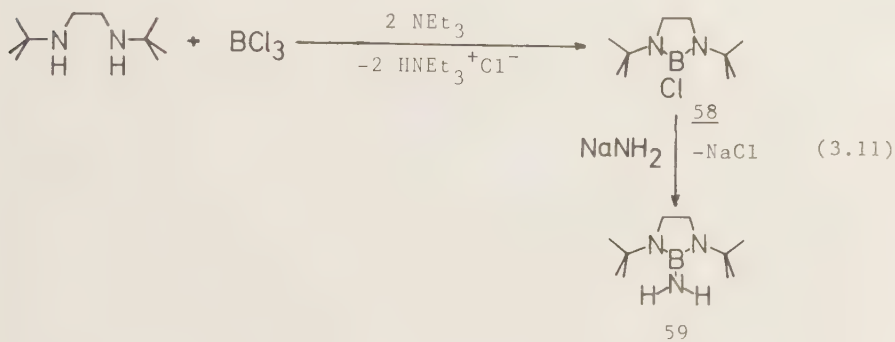
Erste Versuche zur Darstellung eines Imino-N-borylierten Amino-imino-borans gehen auf S. WEBER und H. PRIGGE zurück ^{19, 51}). Sie konnten jedoch aus $\text{tmpB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$ kein HF zum borylierten Amino-imino-boran $\text{tmpB} \equiv \text{N} - \text{B}^t\text{Bu}_2$ abspalten.

In der Literatur sind bisher nur wenige Verbindungen des Typs $\text{H}_2\text{N} - \text{BR}_2$ beschrieben ⁵²), und von diesen sind aus sterischen Gründen für das Syntheseziel nur wenige brauchbar.

Diazaborolidine schienen besonders geeignet, da dort das Boratom durch die N-Substitution in der Ringstruktur, elektronisch gut abgesättigt ist. Sterische Effekte, können über die Substituenten an den beiden Stickstoff-Atomen ausgeübt werden, wobei durch den Chelateffekt des Ringsystems Austauschprozesse bei der Einführung des NH_2 -Substituenten unwahrscheinlich sind.

Als, für den Synthesezweck geeignetes Diazaborolidin wird das 1.3-Di-tert.-butyl-2-amino-1.3.2-diazaborolidin angesehen.

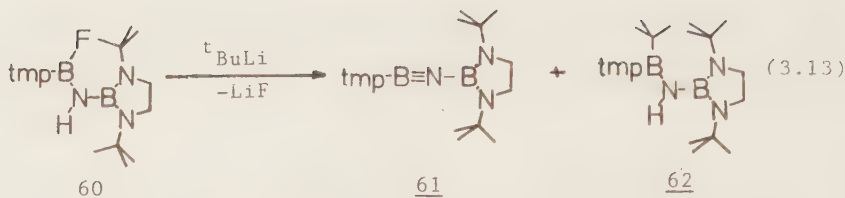
N,N'-Di-tert.-butyl-ethylendiamin reagiert mit BCl_3 und NEt_3 nach Gl. (3.11) zum 2-Chlor-1.3.2-diazaborolidin 58 das in hoher Ausbeute anfällt.



Mit NaNH_2 in Benzol wird die Chlorverbindung 58 glatt in die Aminoverbindung 59 überführt. Das Aminodiazaborolidin 58 läßt sich mit $^n\text{BuLi}$ /Hexan problemlos in das entsprechende Amid 59a überführen⁵³⁾. Diese setzt sich mit tmp-BF_2 zum funktionalisierten Pseudodiborylamin 60 um, das, destillativ gereinigt, bei RT zu einer wachsartigen Masse erstarrt. NMR-spektroskopische Daten finden sich in der Tabelle 5.



Aus 60 läßt sich, wie in Gl. (3.13) dargestellt, bei -60°C mit $^t\text{BuLi}$ als Base die Dehydrohalogenierung, die zu LiF und Isobuten führt vornehmen. Neben dem Amino-imino-boran 61 entsteht zu 35% mutmaßlich das Substitutionsprodukt 62, das sich vom Amino-imino-boran 61 nicht destillativ abtrennen läßt.



Ohne die Bildung unerwünschter Nebenprodukte verläuft die HF-Abspaltung aus 60 in 48h, wenn $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ als Base eingesetzt wird.

Das borylierte Amino-imino-boran 61 stellt eine leicht rötlich-braune Flüssigkeit dar, die sich nicht zur Kristallisation bringen läßt. Die NMR-spektroskopischen Daten findet man in Tabelle 5.

3.8 Spektroskopische Charakterisierung

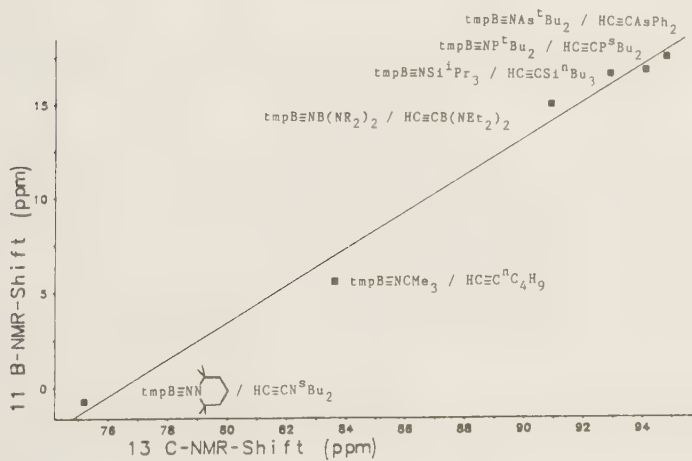
3.8.1 ^{11}B -NMR-Daten

Tabelle 5 zeigt die ^{11}B -NMR-Daten der funktionell substituierten Bis(amino)halogenborane 46, 50, 51, 54, 55, 60. Ihre δ -Werte entsprechen anderen Tetramethylpiperidino-halogenboranen ¹⁹⁾, oder Aminoboranen, die große Substituenten tragen. Man beobachtet die bekannte Entschirmung des ^{11}B -Kerns, dessen Ursache in der, durch die sperrigen Substituenten bedingten Verdrehung der R_2N - aus der $\text{B}(\text{X})\text{N}$ -Ebene weniger effizienten $\text{BN} \rightarrow \text{B}$ -Rückbindung liegt. Außerdem reduziert die Konkurrenz des Heterosubstituenten z.B. über $\text{dp} \rightarrow \text{B}$ -Wechselwirkung die π -Elektroendichte und ruft somit eine Verschiebung des Bor-Atoms zu höheren Frequenzen hervor ⁵⁴⁾. Wegen der beträchtlichen Molekülgrößen beobachtet man Signalbreiten zwischen 200 und 350 Hz. Von $t\text{BuB} \equiv \text{NSiMe}_3$ 44 wurde wegen der raschen Oligomerisierung zu 44a nur ein ^{11}B -NMR registriert. Die neuen, iminofunktionellen Amino-iminoborane zeigen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte zwischen -1 und 22 ppm. Für die sehr gute Abschirmung des ^{11}B -Kerns in $\text{tmpB} \equiv \text{Ntmp}$ 53 ließe sich ein starker $\text{BN} \rightarrow \text{B}$ -Bindungsanteil der Tetramethylpiperidin-hydrazino-Gruppe verantwortlich machen.

Für die Tieffeldsignale in ${}^t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ 44, $\text{tmpB}\equiv\text{NSi}^i\text{Pr}_3$ 47, $\text{tmpB}\equiv\text{NP}^t\text{Bu}_2$ 56 und $\text{tmpB}\equiv\text{NAs}^t\text{Bu}_2$ 57 wäre neben dem sogenannten Schweratomeffekt ⁵⁶⁾ der Substituenten auch deren mögliche dp- π -Bindung zum Iminostickstoff denkbar.

Bestätigen ließe sich diese Auffassung durch eine Korrelation der ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Daten mit den ${}^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen des β -C-Atoms in den entsprechend substituierten isoelektronischen und isostrukturellen Alkinen. Entsprechende lineare Beziehungen sind für Organo-Borate/Alkane bzw. Organo-Borane und Carbokationen bekannt ⁵⁷⁾.

Abb. 13 Korrelation der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des β -C-Atoms in heterosubstituierten Alkinen mit den ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der iminofunktionellen Amino-imino-borane.



Wie Abb. 13 zeigt, besteht ein befriedigender linearer Zusammenhang zwischen den ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der iminofunktionellen Amino-imino-borane, mit der ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebung des β -Kohlenstoffatoms vergleichbarer Alkine. Die Korrelationsgerade ergibt die Beziehung:

$$\delta^{11}\text{B} = 0.97 \times \delta^{13}\text{C} - 75.5$$

3.8.2 ^{13}C -NMR-Daten

Die ^{13}C -NMR-Daten der erwähnten Verbindungen 46, 50, 51, 54, 55 und 60 bestätigen die den Reaktionsgleichungen zugrundeliegenden Strukturvorschläge. Der tmp-Substituent, der allen diesen Verbindungen gemeinsam ist, für den eine Fülle von Vergleichsdaten zur Verfügung stehen, stellt dabei ein empfindliches SONDENSYSTEM dar.

- An C4 (IUPAC-Nummerierung des tmp-Ringes) für den naturgemäß pro tmp-Einheit nur ein einziges Resonanzsignal auftreten kann, lassen sich Nebenprodukte oder Isomere erkennen.
- Die C-Atome der Methylgruppen zeigen als Folge ihrer chemischen Nichtäquivalenz Signalvermehrung; bei Rotationshinderung Signalverbreiterung.
- Die quarternären C-Atome (C2,6) sprechen mit einer Tieffeldverschiebung empfindlich auf verringerte Elektronendichte am Stickstoff an.

In den Verbindungen $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3$ 46, $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{P}^t\text{Bu}_2$ 54 und $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{As}^t\text{Bu}_2$ 55 zeigen C2 und C6 vergleichbare Verschiebungen. Nur minimale Veränderung erfährt der N(H)-Substituent im Vergleich zum freien Element-Amin.

Die beiden tmp-Ringe des Hydrazinoborans $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{tmp}$ 51, führen erwartungsgemäß zu unterscheidbaren Signalen; eine zweifelsfreie Zuordnung zu den beiden Ringen ist allerdings nicht möglich.

Der Wert der Kopplungskonstanten bei $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{P}^t\text{Bu}_2$ 54 entspricht den Erwartungen.

Bei der Dehydrohalogenierung der Bis(amino)halogenborane zu den iminofunktionellen Amino-imino-boranen werden die ^{13}C -NMR-Daten, wie ein Vergleich zeigt, nur wenig verändert. Generell vergleichbar sind eigentlich nur die tmp-Substituenten. Wie aus den Daten der Tabelle 5 hervorgeht unterscheiden sich die vergleichbaren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Amino-imino-boran-Vorstufen von denen der Amino-imino-borane nur um wenige zehntel-ppm nicht signifikant voneinander. Danach wird der tmp-Substituent

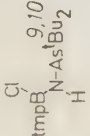
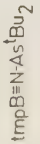
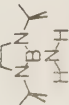
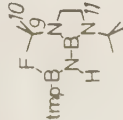
Tabelle 5 ^1H - ^{11}B -und ^{13}C -NMR-Daten der iminofunktionellen Amino-imino-borane und ihrer Edukte. (in ppm, Halbbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Sonstige	Kopplungen
	18.6 (90)	53.7 C1 32.6 C2 a) 4.4 C3 b)	1.21 c) 0.18 d)	$\delta^{14}\text{N}$: -298 $\delta^{19}\text{F}$: -111.2	4J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.6 Hz a) 3J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 3.4 Hz b) 5J $^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.0 Hz c) 5J $^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.7 Hz d)
	41.4 a) (295)	54.1 C1 33.0 C2 b) 5.1 C3 c) 28.1 C4 d)	1.27 e) 0.21 1.03 f)		1J $^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 90 Hz a) 4J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 3.4 Hz b) 4J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 1.0 Hz c) 3J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.6 Hz d) 5J $^{19}\text{F}^1\text{H}$: 0.7 Hz e) 5J $^{19}\text{F}^1\text{H}$: 0.8 Hz f)
	57.0 (360)	56.0 C1 38.1 C2 29.1 C3 5.0 C5	1.42 1.07 0.30		
	2.5	47.2 C1 33.8 C2 28.9 C3	1.17 1.08		
	40.5 a)	27.9 C1 b) 3.7 C7	1.03 0.19 c)		a) 1J $^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 96 Hz b) 3J $^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 2.5 Hz c) 5J $^{19}\text{F}^1\text{H}$: 0.7 Hz
	43.2	28.3 C1 19.0 C2 3.7 C3	1.1 0.2	$\delta^{14}\text{N}$: -260	
		12.5 (CH) 18.3	0.96	$\delta^{14}\text{N}$: -185	

Tabelle 5 (Fortsetzung) ^1H - ^{11}B -und ^{13}C -NMR-Daten der imino-funktionellen Amino-imino-borane und ihrer Edukte.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Sonstige	Kopplungen
2-8 Cl tmpB N-SiPr_3 H	32.1 (380)	52.4 C2,6 37.8 C3,5 16.2 C4 31.3 C7,8	1.48 2.89 (NH) 1.35 1.11		
tmpB=N-SiPr_3	16.8 (500)	51.3 C2,6 38.2 C3,5 17.6 C4 31.9 C7,8	1.26 1.21 1.16	$\delta^{14}\text{N}$: -299 $\delta^{29}\text{Si}$: -4.6	
tmpB N-NiPr_2 H	32.3 (300)	53.2 C2,6 39.7 C3,5 17.3 C4 31.5 C7,8	1.55 2.94 1.31 0.97 1.20 4.37 (NH)		
tmpB $\text{N-Ni}^{\text{2,3}}\text{C}^{\text{4,5}}\text{C}^{\text{6,7,8}}$ H	32.3 (235)	57.8 52.1 C2,6 40.8 39.8 C3,5 18.9 17.5 C4 32.8 32.2 C7,8	1.39 4.64 (NH) 1.27 0.82		
tmpB=N $\text{N-C}_6\text{H}_{11}$	-0.7 (260)	57.9 52.2 C2,6 39.5 38.7 C3,5 17.8 17.7 C4 32.2 26.2 C7,8	1.50 1.29		
tmpB $\text{N-P}^{\text{9,10}}\text{Bu}_2$ H	33.5 (315)	52.4 C2,6 38.3 C3,5 16.5 C4 32.1 C7,8	1.40 3.85 (NH) 1.35 1.05 ϵ t_{Bu}	$\delta^{31}\text{P}$: 66.1	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 26 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16 Hz c) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11 Hz
$\text{tmpB=N-P}^{\text{9,10}}\text{Bu}_2$	16.6 (360)	51.9 C2,6 38.2 C3,5 17.5 C4 32.0 C7,8	1.42 1.32 t_{Bu} 1.19	$\delta^{31}\text{P}$: 72.8 $\delta^{14}\text{N}$: -304	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 25 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16 Hz

Tabelle 5 (Fortsetzung) ^1H - ^{11}B -und ^{13}C -NMR-Daten der imino-funktionellen Amino-imino-borane und ihrer Edukte.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Sonstige	Kopplungen
	33.9 (260)	51.9 C2,6 35.5 C9 39.1 C3,5 28.5 C10 17.2 C4 31.8 C7,8	1.43 3.71 (NH) 1.37 ^tBu 1.07 ^tBu		
	17.5 (500)	51.7 C2,6 35.8 C9 38.4 C3,5 28.5 C10 17.6 C4 32.1 C7,8	1.34 1.22 1.23 ^tBu	$\delta^{14}\text{N}$: -302	
	27.2 (100)	51.5 C1 29.9 C2 44.4 C3	1.23 ^tBu 2.94		
	25.5 (80)	50.5 C1 29.9 C2 44.3 C3	1.13 ^tBu 2.93 1.82 (NH ₂)		
	26.6 24.0	52.1 C2,6 51.2 C9 38.2 C3,5 30.3 C10 16.0 C4 43.9 C11 32.7 C7,8 a)	1.48 1.34 b) 1.27 ^tBu 3.04 2.37 (NH)		a) $^4\text{J}^{19}\text{F}^{13}\text{C}$: 4.3 Hz b) $^5\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 1.2 Hz
	15.0 24.0	51.7 C2,6 51.1 C9 38.2 C3,5 30.0 C10 16.8 C4 44.5 C11 32.5 C7,8	1.48 1.27 1.45 ^tBu 3.11		

in den iminofunktionellen Amino-imino-boranen nicht stärker durch eine BN- π -Bindung zum Bor-Atom in Anspruch genommen, obgleich sich die Koordinationszahl und damit die Hybridisierung am Bor-Atom beträchtlich ändert.

3.8.3 ^1H -NMR-Daten

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt sowohl für das Chlorsilan $^1\text{Pr}_3\text{SiCl}$, als auch für das Silylamin 45 für die Isopropylgruppe nicht das typische Bild mit Septett und Dublett; für alle Isopropylprotonen beobachtet man lediglich ein einziges Signal. Für die tmp-substituierten Bis(amino)halogenborane liegen die Protonen-Signale der Methylgruppen bei etwas höherem Feld als im freien Amin tmpH. Die Methylprotonen des tmp-Ringes liefern im 90 MHz-Spektrum in allen Fällen nur ein breites nicht weiter aufgelöstes Signal bei noch etwas höheren Frequenzen. Besonderes Interesse gilt dabei dem jeweiligen 'Heteroamin'-Substituenten. Generell beobachtet man eine geringe Verschiebung zu höheren Frequenzen, verglichen zu den freien Heteroelement-Aminen, eine Folge der elektronischen Einbindung des Stickstoffes in das BN- π -Rückbindungssystem. Das NH-Proton ist in allen Fällen als verbreitertes Signal zwischen 2.9 und 4.7 ppm zu lokalisieren. Bei der Dehydrohalogenierung zum Amino-imino-boran ist nur eine geringe Veränderung der ^1H -NMR-Signale erkennbar.

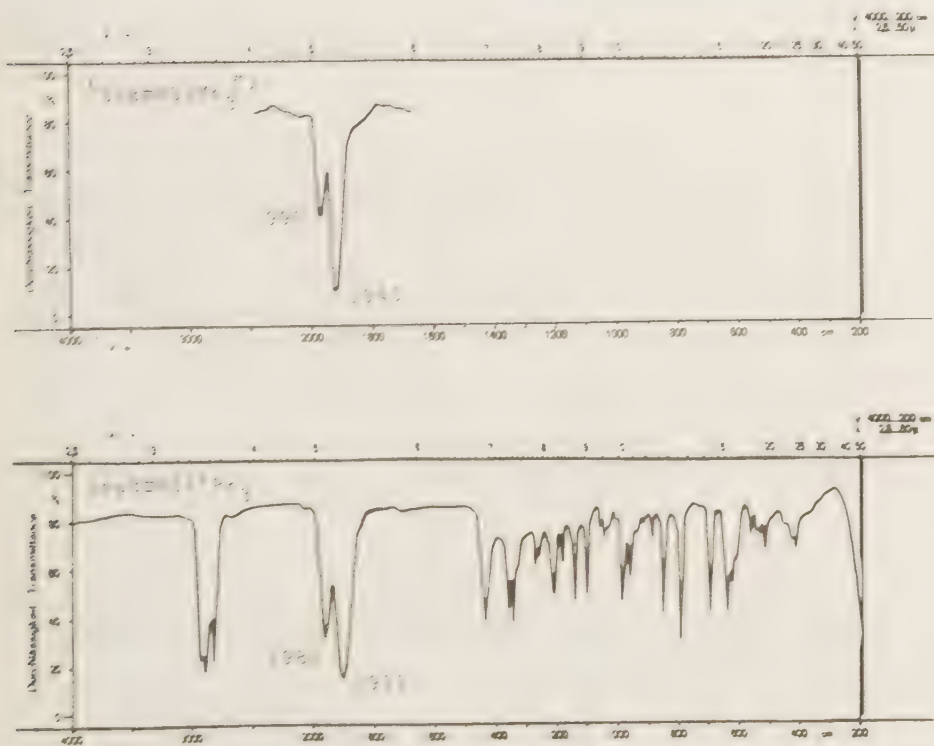
3.8.4 IR-Spektren

Nachfolgend werden einige charakteristische Daten diskutiert. Für $^1\text{Pr}_3\text{Si-NH}_2$ 45 und das Amino-diazaborolidin 59 beobachtet man zwei Absorptionsbanden im Frequenzbereich der NH-Streckschwingung, ein eindeutiges Indiz dafür, daß es sich um primäre Amine handelt.

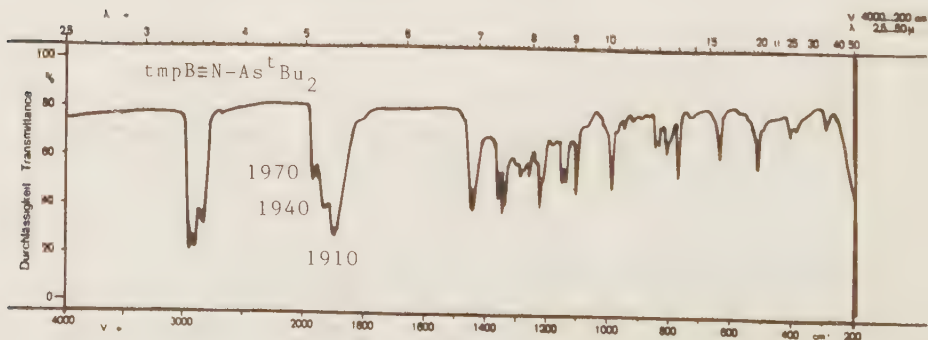
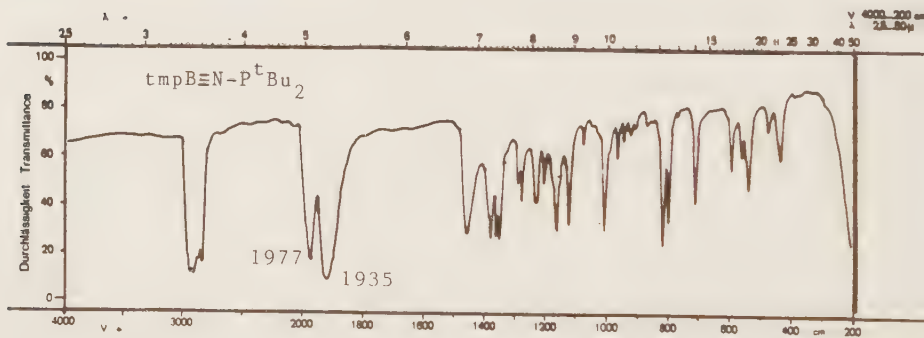
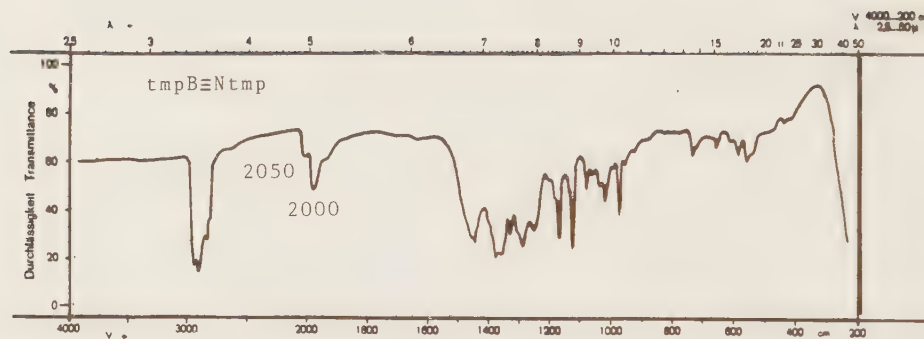
Als charakteristische Bande läßt sich die NH-Streckschwingung bei allen funktionalisierten Bis(amino)halogen-boranen gut lokalisieren. BN₂-Valenzbanden liegen im Bereich von 1420-1490 cm⁻¹. Die Bor-Halogen-Valenzschwingungen sind dagegen nicht immer zweifelsfrei erkennbar.

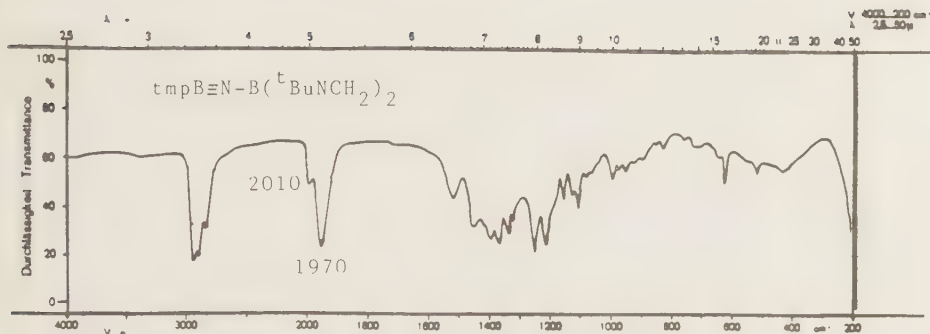
heterosubstituierte Amino-imino-borane oder Iminoborane zeigen im IR-Spektrum intensive Banden im Bereich zwischen 3700 und 2400 cm^{-1} . Die Abb. 14 zeigt einige ausgewählte Infrarot-Spektren heterosubstituierter Amino-imino-borane.

Abb. 14 IR-Spektren der iminofunktionellen Amino-imino-borane 44, 47, 53, 56, 57 und 61 (als Kapillarfilm bzw. in Nujol-Hostafilonsuspension)



Anfangs der reinen Veresterung des Iminoborans 56 wurde nur die BN-Mehrfachschwingungsbande registriert.





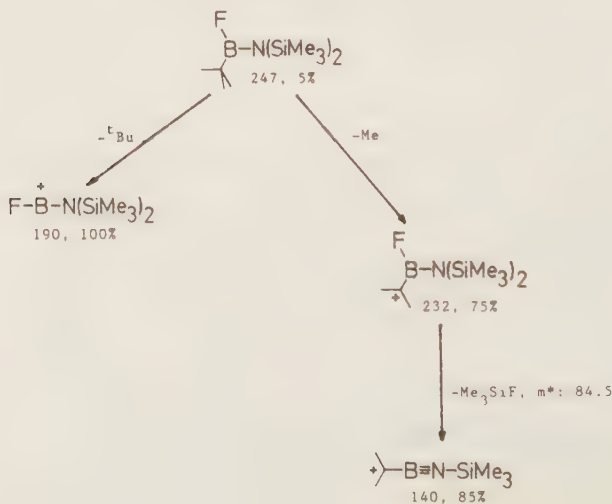
Erwartungsgemäß fehlen in den IR-Spektren der neuen imino-funktionellen Amino-imino-borane die Banden der NH-Valenzschwingung und in dem vorher bandenfreien Gebiet zwischen 1650 und 2700 cm^{-1} beobachtet man nach der Dehydrohalogenierung starke Absorptionen zwischen 1920 und 2050 cm^{-1} , deren Lage vom Iminosubstituenten abhängig ist. Diese Banden werden der BN-Valenzschwingung zugeordnet; ob die um ca. 70 cm^{-1} höherfrequent liegende, deutlich abgetrennte Bande der ^{10}B -Isotopenschwingung zugeordnet werden muß, läßt sich nicht mit absoluter Sicherheit behaupten. Die nach dem zweiatomigen Molekülmodell ⁴⁴⁾ für das ^{10}B -Isotop abgeschätzte Schwingungsfrequenz und das Intensitätsverhältnis von 1:4 sprechen allerdings für diese Interpretation. ν_{BN} wird erheblich von der Natur des Iminosubstituenten beeinflusst. Wie in Abschnitt 3.11 näher erläutert werden wird, sind ν_{BN} mit der nach dem CNDO-Verfahren berechneten Bindungsordnungen linear korrelierbar.

3.9 Massenspektroskopische Untersuchungen

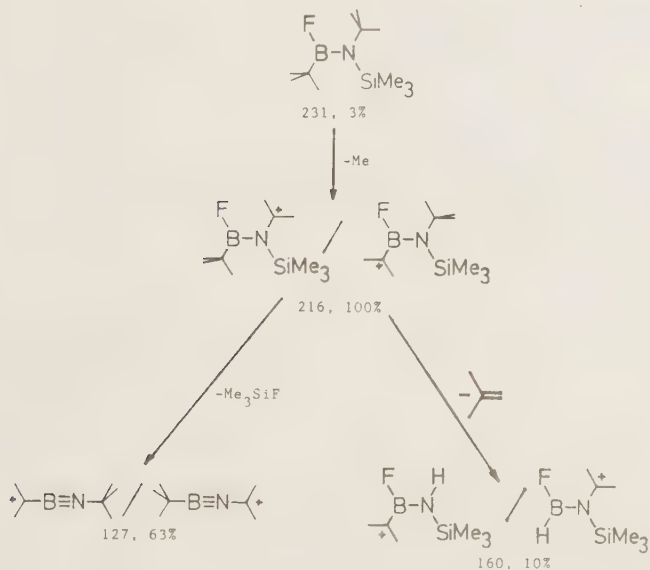
$^t\text{BuB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 43 und $^t\text{BuB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 43a liefern einfach zu interpretierende und von der Bruchstückbildung ähnliche Massenspektren. Zunächst erfolgt aus dem Molekülion, das nur in geringer Intensität auftritt, die Abspaltung eines Methylradikals. Während bei $^t\text{BuB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 43a die Abspaltung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekülion nicht beobachtbar ist, resultiert bei $^t\text{BuB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 43 daraus der Basispeak. In starkem Maße findet man bei beiden Vertretern, zum Teil durch metastabile Peaks gesichert, die Eliminierung von Me_3SiF , die zu den entsprechenden Iminoboran-Kationen führt.

Schema 5 Signifikante Bruchstücke des massenspektroskopischen Zerfalls von Bis-trimethylsilylamino-tert.-butylfluorboran 43.

(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si)



Schema 6 Zerfall von tert.-Butyl-trimethylsilylamino-tert.-fluorboran 43a
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{28}Si)



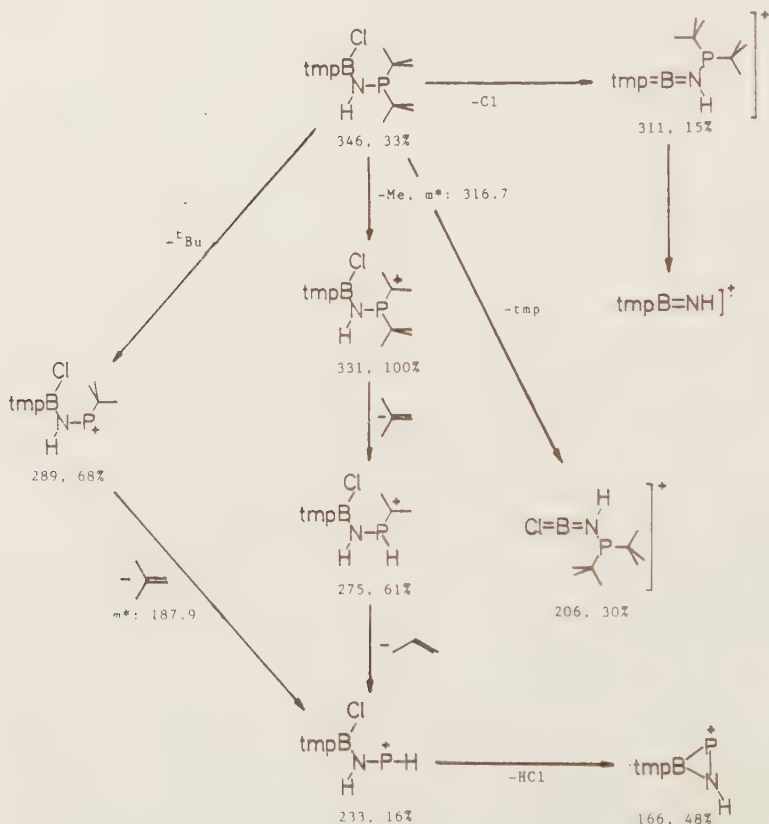
Die massenspektroskopische Untersuchung (70- und 15 eV) der Bis(amino)halogen-borane liefert fast ausnahmslos das erwartete Molekül-Ion, M^+ . Die Fragmentierung erfolgt unter Abspaltung von CH_3 - oder $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Radikalen; dementsprechend findet man Ionen $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ bzw. $(\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)^+$ mit hinreichend großer Intensität. Im Zusammenhang mit dem Isotopenmuster wird damit auch die Zusammensetzung dieser Verbindungen sowie ihr Reinheitsgrad eindeutig belegt.

Als Beispiel dient die Fragmentierung von $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{P}^t\text{Bu}_2$ 54 die im Schema 7 dargestellt ist.

Wie ersichtlich, dominiert zunächst die Abspaltung eines Methyl- oder tert.-Butylradikals aus dem Molekül-Ion die Fragmentierung. Dadurch erfolgt wesentliche sterische Entlastung der gebildeten Kationen. Die Abspaltung der tmp-Gruppe bzw. eines Cl-Radikals tritt in untergeordneten Maße auf, sie führt aber ebenfalls zu einer sterischen Entlastung.

Die Eliminierung von Isobuten und Propen, sowie die Dehydrohalogenierung führen zu einem, mit deutlicher Intensität auftretenden, wohl cyclischen Phosphonium-Ion, dessen berechnetes und gefundenes Isotopenmuster gut übereinstimmen.

Schema 7 Zerfall von Chlor(di-tert.-butylphosphanamino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 54
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{35}Cl)



3.10 MNDO-Studien an Imino-bzw. Amino-imino-boranen

Iminoborane und einige Amino-imino-borane wurden bereits mit verschiedenen MO- und ab initio-Methoden untersucht. Einige BN-Abstände an verschiedenen substituierten Modells-substanzen sind nachfolgend aufgeführt.

	$r_{\text{BN}} \text{ (Å)}$	Methode
$\text{HB}\equiv\text{NH}$	1.196	STO-3G ¹⁹⁾
$\text{HB}\equiv\text{NH}$	1.27	CNDO ⁵⁸⁾
$\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$	1.19	MNDO ³⁶⁾
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}$	1.20	STO-3G ¹⁹⁾
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$	1.20	STO-3G ¹⁹⁾
$\text{HB}\equiv\text{NH}$	1.22	6-31G* ⁷⁷⁾

Ab initio-Kalkulationen, wie zB. STO-3G, bei denen im Basissatz alle Elektronen berücksichtigt werden, sind sehr rechenzeitaufwendig ⁵⁹⁾. Das semiempirische MNDO-Verfahren ²⁹⁾ liefert bei reduziertem Basissatz ein geometrieoptimiertes Molekül bei kürzerer Rechenzeit. Wobei als kleiner Schönheitsfehler die Bindungsabstände zu Elementen der 2. Periode zu kurz errechnet werden ⁶⁰⁾.

Um eine Einordnung der Ergebnisse, die mit der MNDO-Methode zu erzielen sind, zu ermöglichen wurden die Moleküldaten für $\text{HB}\equiv\text{NH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}$ sowie $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ berechnet und mit den Ergebnissen aus STO-3G-Kalkulationen ¹⁹⁾ bzw. experimentellen Werten, verglichen.

Der Grundkörper der Iminoborane, das $\text{HB}\equiv\text{NH}$, stellt sich als lineares Molekül mit $\text{C}_{\infty v}$ -Symmetrie vor. Der mit dem MNDO-Verfahren berechnete BN-Bindungsabstand beträgt 1.18 Å; die Bindungsordnung der BN-Mehrfachbindung nähert sich mit einem Wert von 2.68 der einer Dreifachbindung. Das Bor-Atom ist mit einer Netto-ladung von -0.09 nahezu neutral.

Für das Amino-imino-boran $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}$ erhält man bei Variation der geometrischen Parameter als Funktion der Gesamtenergie im Grundzustand ein Molekül mit linearem NBNH-Gerüst. Der BN-

Mehrfachbindungsabstand beträgt $1.19 \text{ \AA}$, die berechnete BN-Bindungsordnung entspricht mit 2.47 einer 2.5-fach Bindung. Das Bor-Atom ist mit -0.037 nur minimal negativ polarisiert. Ebenfalls negativ polarisiert sind die beiden Stickstoffatome mit -0.13 und -0.33 ; dabei trägt der Imino-Stickstoff einen deutlich höheren Anteil, hier sollten Elektrophile bevorzugt angreifen.

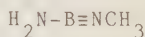
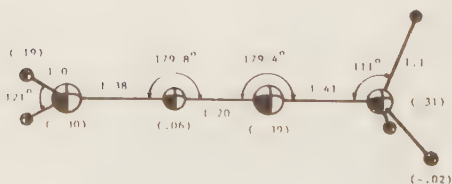
Der Vergleich der MNDO-Ergebnisse von $\text{HB}\equiv\text{NH}$ und $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}$ mit denen der STO-3G-Kalkulationen zeigt, daß die BN-Mehrfachbindungsabstände identisch sind. Die experimentell bestimmten Abstände sind mit $1.258 \text{ \AA}$ für ${}^t\text{BuB}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ ³⁶⁾, $1.221 \text{ \AA}$ für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{B}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ ³⁷⁾ und $1.247 \text{ \AA}$ für $\text{tmp}-\text{B}\equiv\text{NC}_6\text{H}_5$ ³⁸⁾ nur unwesentlich länger. Für die Nettoladungen an den Bor-Atomen werden bei der STO-3G-Methode positivere Anteile berechnet, jedoch ist der Trend vergleichbar.

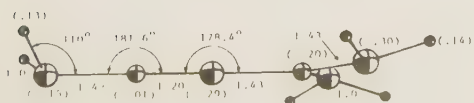
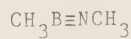
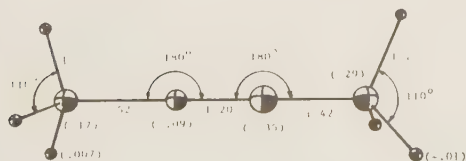
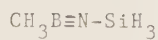
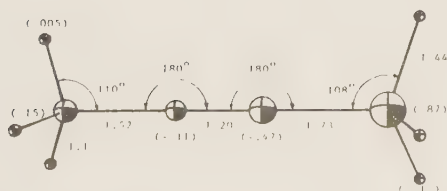
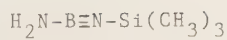
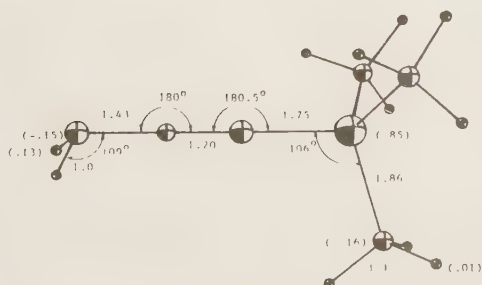
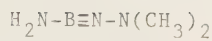
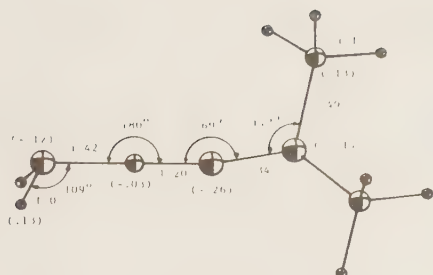
Als Modell-Verbindungen für die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen iminofunktionellen Amino-imino-borane wurden mit der MNDO/CNDO-Methode folgende Moleküle untersucht:

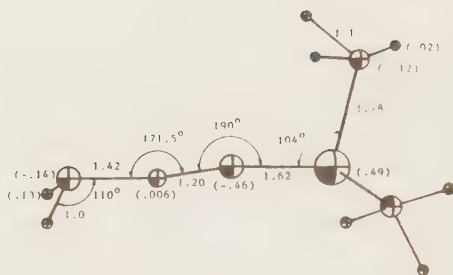
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$; $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{N}-\text{SiH}_3$;
 $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$; $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{NH}_2)_2$.

Abbildung 15 stellt diese Modellsysteme mit den berechneten Bindungsabständen und -winkeln vor. Die Nettoladungen repräsentativer Atome sind in Klammern angegeben. Weitere berechnete Molekül-daten der oben genannten Vertreter enthält Tabelle 6.

Abbildung 15 Darstellung der berechneten Modellmoleküle mit Bindungsabständen (in $\text{\AA}$) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.







Das $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ besitzt C_{2h} -Symmetrie. Der BN-Abstand ist im Vergleich zum $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}$ nahezu unverändert; wiederum befindet sich am Imino-Stickstoff eine negative Überschußladung.

Für das $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zeigt das Gerüst eine deutliche Abwinkelung der Dimethylamino-Gruppe am Imino-Stickstoff, wobei der N-N-Abstand mit 1.34 Å deutlich zum durchschnittlichen Hydrazin-Abstand verkürzt ist.

Das $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ besitzt C_{2h} -Symmetrie, das NBNSi-Gerüst ist linear; der Anteil der negativen Partiaalladung am Imino-Stickstoff ist, verglichen mit dem kohlenstoffsubstituierten Vertreter erhöht. Der N-Si-Abstand ist mit 1.75 Å relativ kurz. Röntgenstrukturuntersuchungen an siliciumsubstituierten Vertretern liegen zum Vergleich nicht vor.

Ein nahezu identisches Bild der Geometrie und Ladungsverteilung bietet auch das $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{N}-\text{SiH}_3$. Interessanterweise stehen die Wasserstoff-Atome der CH_3 - und SiH_3 -Gruppe auf Deckung, während sie im $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ mit D_{3d} -Symmetrie auf Lücke stehen.

Für das Modellmolekül $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ findet man eine transoide Anordnung des NBNP-Gerüsts. Die Wasserstoff-Atome des Aminosubstituenten sind zu den Kohlenstoffatomen des Phosphansubstituenten quasi gauche angeordnet.

Als Modellsystem für das borylierte Amino-imino-boran 61 dient das $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{NH}_2)_2$. Das NBNB-Molekülgerüst ist wiederum linear gebaut; im Gegensatz zum Aminostickstoff, zeigen die Aminofunktionen des $-\text{B}(\text{NH}_2)_2$ -Molekülteils sp^2 -Hybridisierung.

Tabelle 6 Berechnete Bildungsenthalpien, Dipolmomente und Bindungsordnungen der Amino-imino-boran-Modellsysteme aus MNDO/CNDO-Kalkulationen.

	Bildungs- enthalpie Kcal/mol	Dipolmoment MNDO CNDO (Debye)	Bindungsordnungen	HOMO-LUMO Abstand (eV)
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{CH}_3$	-11.7	0.98 1.02	1.23 $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv$ 2.37 $-\text{B}\equiv\text{N}-$	11.26
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	17.8	1.55 2.11	1.16 $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv$ 2.44 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.01 $\equiv\text{N}-\text{N}<$	10.67
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-107.8	1.67 1.94	1.16 $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv$ 2.22 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.21 $\equiv\text{N}-\text{Si}<$	10.25
$\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{N}-\text{SiH}_3$	-41.2	0.3 2.34	1.13 $\text{>C}-\text{B}\equiv$ 2.22 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.23 $\equiv\text{N}-\text{Si}<$	11.07
$\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$	-25.6	0.1 0.35	1.12 $\text{>C}-\text{B}\equiv$ 2.47 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.06 $\equiv\text{N}-\text{C}<$	13.26
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	-57.3	1.68 3.22	1.18 $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv$ 2.25 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.23 $\equiv\text{N}-\text{P}<$	10.65
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{NH}_2)_2$	-76.5	1.45 1.82	1.17 $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv$ 2.35 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.09 $\equiv\text{N}-\text{B}<$ 1.19 $-\text{B}(\text{NH}_2)_2$	11.70

Der Hybridisierungszustand des Aminostickstoffs ist nicht signifikant zu werten, da schon der Ersatz der Wasserstoffe gegen Methylgruppen, wie beim silylsubstituierten Vertreter durchgeführt, dort eine Veränderung der Hybridisierung von sp^3 auf sp^2 bewirkt. Auch die Fixierung der NH_2 -Gruppen im sp^2 -Hybridisierungszustand beeinflusst die Gesamtenergie des Moleküls kaum. Die Modellsysteme werden, wie am $H_2N-B\equiv N-P(CH_3)_2$ und dem $H_2N-B\equiv N-Si(CH_3)_3$ explizit berechnet, nur um 2.6 bzw. 2.5 kcal/mol destabilisiert.

3.11 Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Werten

Wie aufgezeigt, unterscheiden sich sowohl die ^{11}B -NMR-Daten als auch die IR-Absorptionsfrequenzen der am Iminostickstoff funktionalisierten Amino-imino-borane $R_2NB\equiv N-E_xR'_{(x-1)}$ deutlich von denen der kohlenstoffsubstituierten Systeme $R_2NB\equiv NR'$. Durch zahlreiche Befunde ist gesichert, daß in erster Linie die π -Elektronendichte am Bor-Atom für die Abschirmung des ^{11}B -Kerns verantwortlich ist ⁶¹⁾, denn mit steigender π -Elektronendichte am Bor-Atom geht eine bessere Abschirmung einher. Die für die jeweiligen all-H-Verbindungen $H_2N-B\equiv N-E_xH_{(x-1)}$ nach der CNDO-Methode berechneten Ladungsdichten am Bor-Atom wurden nun mit den experimentell gemessenen ^{11}B -chemischen Verschiebungen korreliert. Abbildung 16 zeigt einen befriedigenden linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen $\delta^{11}B$ -Werten für Amino-imino-borane und den Nettoladungsdichten am zweifachkoordinierten Bor-Atom.

Die IR-Frequenz der BN-Dreifachbindungsbande ist, falls Kopplungsphänomene auszuschließen sind, ein Maß für die Stärke der BN-Mehrfachbindung bzw. der BN-Bindungsordnung. Rechnerisch läßt sich die Bindungsstärke anhand des Wiberg'schen Bindungsindex, den die CNDO-Rechnung liefert, quantifizieren. Aus Abbildung 17 geht ein befriedigender linearer Zusammenhang zwischen ν_{BN} und dem BN-Bindungsindex hervor. In dieser Korrelation finden auch die Daten der Bis(amino)borinium-Kationen ihren Platz.

Abbildung 16 Korrelation der IR-Frequenzen der $^{11}\text{B}^{14}\text{N}$ -Mehrfachschwingungsbande der iminofunktionellen Amino-imino-borane mit den, an den jeweiligen Modellsystemen berechneten Bindungsindex dieser BN-Mehrfachschwingung.

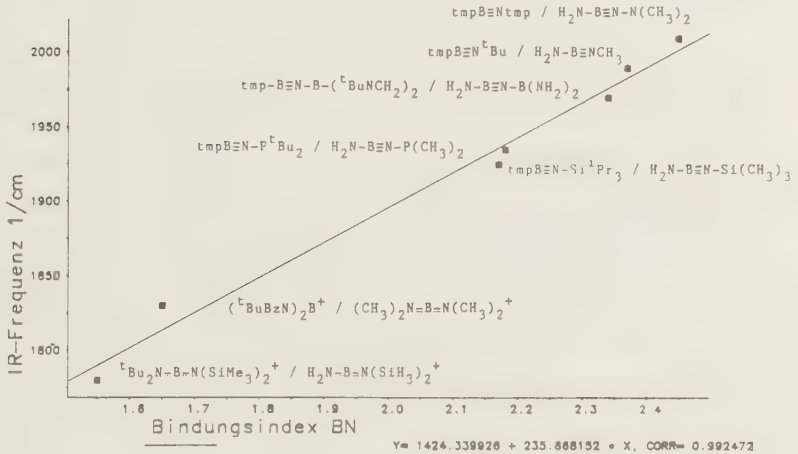
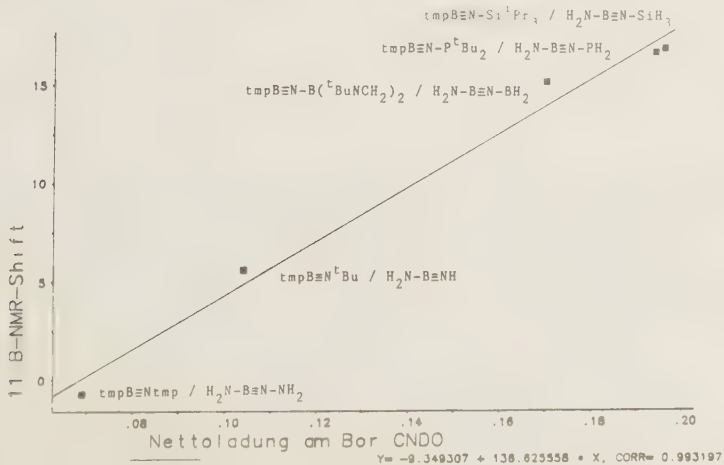


Abbildung 17 Korrelation der ^{11}B -NMR-Verschiebungen der iminofunktionellen Amino-imino-borane mit den an den Modellverbindungen berechneten Nettoladungen des Bor-Atoms.



Nach den berechneten Bindungsordnungen lassen sich die untersuchten Amino-imino-borane in zwei Gruppen einordnen.

- Substituenten aus der 1. Achterperiode liefern einen hohen BN-Mehrfachbindungsanteil, während die Bindungen des Substituenten zum Iminostickstoff Einfachbindungscharakter besitzen.
- Substituenten aus höheren Perioden führen zu BN-Bindungsordnungen, die deutlich kleiner sind, in Übereinstimmung mit den für die BN-Banden beobachteten Frequenzen. Dies geht offenbar auf eine Bindungsordnung >1 der Bindung des Heterosubstituenten zum Iminostickstoff als Indiz für $dp-\pi$ -Bindungen zurück, sodaß neben den Grenzformeln A, A* und B auf Seite 41 noch eine 4. Grenzstruktur C diskutiert werden muß.



C

Die Frage einer verkürzten Bindung des Iminostickstoffs zum Heterosubstituenten, wie bei den Modellsystemen berechnet, bedarf der experimentellen Überprüfung.

Für die perorganylsubstituierten Amino-imino-borane zeigt sich, daß die Formulierung A* mit einer Dreifachbindung nicht nur aus den spektroskopischen Daten, sondern auch durch die theoretischen Berechnungen gerechtfertigt sind, während die Ladungsverteilung, wie sie in den Lewis-Formeln formuliert werden muß, durch die Berechnungen nicht bestätigt werden konnte. In den berechneten Molekülen trägt der Iminostickstoff eine negative Partialladung, demnach sollten Elektrophile bevorzugt dort angreifen, was experimentell an zahlreichen Beispielen bei der Umsetzung des $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ bestätigt wird ⁶²).

4. Reaktionen am Di-tert.-butylphosphin-imino(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 56 unter Erhalt der BN-Mehrfachbindung

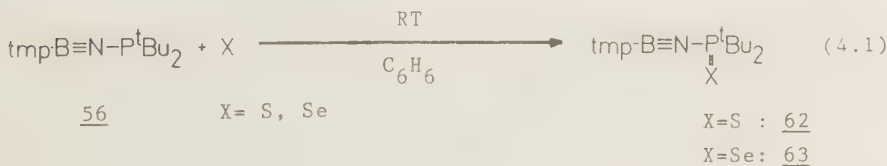
Überwiegend verlaufen Reaktionen der Amino-imino-borane unter Verlust ihres ungesättigten Charakters. Ausnahmen stellen Reaktionen mit Lewis-Säuren wie z.B. AlCl_3 ¹⁹⁾ und Metallfragmenten wie z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁶³⁾ dar, die unter Adduktbildung am Imino-Stickstoff zu Heteroallen-Systemen, mit, im Vergleich zum Amino-imino-boran reduzierten Mehrfachbindungsanteil führen.

Das phosphorsubstituierte Amino-imino-boran $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2$ 56 bietet die neuartige Möglichkeit, Reaktionen am P-Substituenten unter Erhalt der BN-Mehrfachbindung durchzuführen und damit den Einfluß, des in seinem elektronischen Charakter veränderten Iminosubstituenten auf das BN-System zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden für λ^3 -Phosphor typische Reaktionen gewählt.

4.1 Reaktionen mit Schwefel und Selen

Oxidationen von λ^3 -Phosphanen mit Schwefel bzw. Selen zu den entsprechenden Thio-bzw. Selenaphosphanoxide ist eine, in der Phosphorchemie häufig angewandte Derivatisierungsreaktion⁶⁴⁾.

Das Amino-imino-boran 56 reagiert gemäß (4.1) mit einer stöchiometrischen Menge an elementarem Schwefel bzw. grauem Selen in Benzol, ausschließlich am Phosphansubstituenten unter Oxidation zur entsprechenden λ^5 -Verbindung.



Die Oxidationen laufen bereits bei Raumtemperatur quantitativ ab; in der Regel ist zur vollständigen Umsetzung, insbesondere in Gegenwart sperriger Substituenten, erhitzen unter Rückfluß notwendig ⁶⁵). Die heterogen verlaufende Oxidation mit Selen ist nach 24 h quantitativ.

Die spektroskopischen Daten, die in Tabelle 7 aufgeführt sind, bestätigen die Addition des Chalkogens an der $^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppe und damit die in Gl. (4.1) gemachten Strukturvorschläge.

Hätte die Reaktion unter Einbeziehung des zweifachkoordinierten Bors stattgefunden, so wäre ^{11}B -NMR-spektroskopisch ein signifikanter Shift zu höheren Frequenzen auf ca. 38 ppm zu fordern. Das ^{11}B -NMR-Signal reagiert aber mit einem weitaus geringeren Tieffeldshift, ein klares Indiz für den Erhalt der BN-Mehrfachbindung. Im Falle des Selens wird durch die, im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachtenden Satelliten mit einer ^{77}Se - ^{31}P -Kopplung von 818 Hz die postulierte Struktur letztlich bewiesen.

Die ^{31}P -NMR-Daten entsprechen mit 85.6 und 84.0 ppm im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen den Erwartungen. Für das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=N-P(S)}^t\text{Bu}_2$ wird ein $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von 89.4 für den λ^5 -Phosphor angegeben ⁶⁶).

Die Kohlenstoffatome des tmp-Restes sprechen im ^{13}C -NMR-Spektrum kaum auf Veränderungen am Phosphorsubstituenten an. Dagegen zeigt der quarternäre Kohlenstoff der Chalkogen-di-tert.-butylphosphinylgruppe eine Tieffeldverschiebung von mehr als 5 ppm, bei, gleichzeitiger, für Phosphor der Oxidationsstufe +5 zu fordernder Vergrößerung der Kopplungskonstante.

Abbildung 18 und 19 zeigen die IR-Spektren von $\text{tmpB}\equiv\text{N-P(S)}^t\text{Bu}_2$ 62 und $\text{tmpB}\equiv\text{N-P(Se)}^t\text{Bu}_2$ 63. Die BN-Mehrfachschwingungsbande liegt bei 1940 und 1880 cm^{-1} für 62 und 1900/1840 cm^{-1} für 63. Danach erfolgt durch die S/Se-Addition eine Schwächung der BN-Mehrfachbindung im Vergleich zu $\text{tmpB}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ 56.

Abbildung 18 IR-Spektrum von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{S})^t\text{Bu}_2$ 62, als Nujol-Hostafionsuspension.

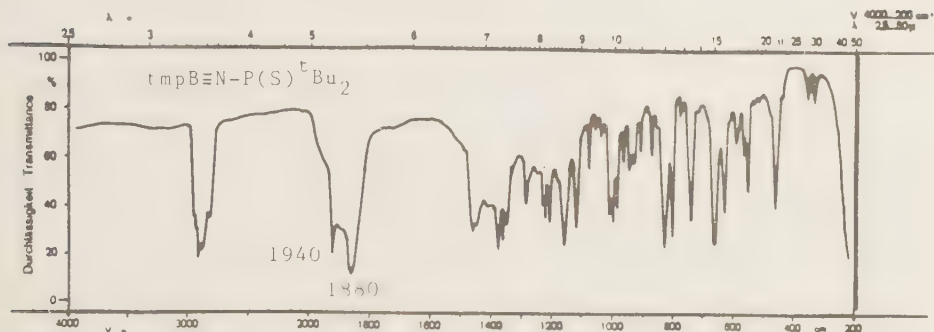
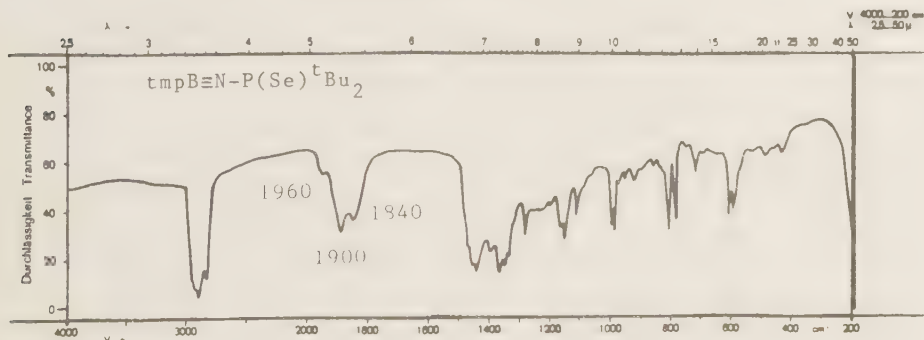


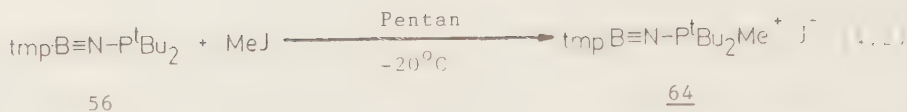
Abbildung 19 IR-Spektrum von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{Se})^t\text{Bu}_2$ 63, als Nujol-Hostafionsuspension.



4.2 Umsetzung mit Methyljodid

Die Quarternisierung von Phosphanen mit Alkylhalogeniden ist eine in der Phosphor-Chemie sehr bekannte Reaktion.

Das Amino-imino-boran 56 reagiert mit Methyljodid bereits bei -20°C nach (4.2) zum Phosphonium-Salz 64, das quantitativ als farbloses Pulver erhalten wird.

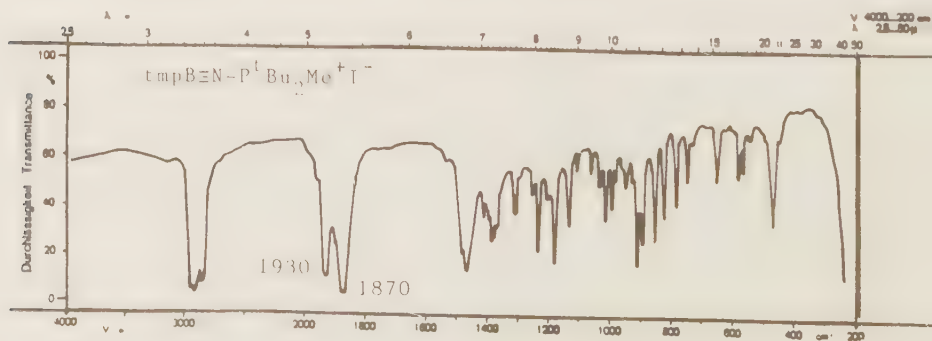


Die spektroskopischen Daten der Verbindung 64 sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Insbesondere die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten belegen eindeutig das Vorliegen des Phosphonium-Salzes 64. Die ebenfalls denkbare Addition des Alkylhalogenides an die BN-Mehrfachbindung erfolgt nicht ⁶⁷). Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von 57 ppm liegt im erwarteten Bereich für die $\text{R}_2(\text{Me})\text{P}^+$ -Gruppierung. So zeigt z.B. das Phosphonium-Salz $\text{P}(\text{NMe}_2)_3\text{Me}^+ \text{I}^-$ eine ^{31}P -chemische Verschiebung von 58.6 ppm ⁶⁸). Für das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}^+ \text{I}^-$ werden 50.4 ppm für den Phosphonium-Phosphor gemessen ⁶⁶).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 64 bleiben die Kohlenstoffatome des tmp-Ringes im Vergleich zu 56 unverändert, während der quartärere Kohlenstoff der tert.-Butylgruppe und die Methylgruppe typisch, für Phosphonium-Phosphor größere $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungen zeigt.

Abbildung 20 zeigt das IR-Spektrum von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}^+ \text{I}^-$ 64. Die das IR-Spektrum dominierende BN-Mehrfachbindungsbande liegt im Vergleich mit 56 um 65 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben, dies bedeutet eine nicht zu vernachlässigende Schwächung der BN-Bindung.

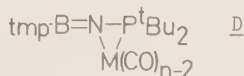
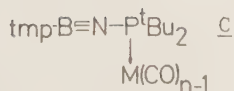
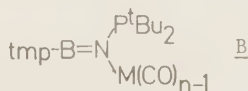
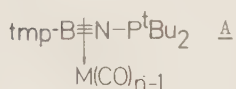
Abbildung 20 IR-Spektrum von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}^+ \text{I}^-$ 64, als Nujol-Hostaflonsuspension.



4.3 Reaktionen mit Metallcarbonylen

Als Ligand bietet das ambidente Amino-imino-boran 56 verschiedene Koordinationsmöglichkeiten:

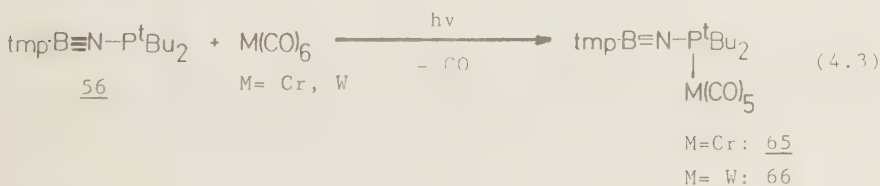
- als π -Ligand mit der BN-Dreifachbindung
- als σ -Donor über den Imino-Stickstoff
- als σ -Donor über das Phosphor-Atom
- als Chelatligand über Phosphor und Stickstoff



Mit $\text{tmpB} \equiv \text{N}^t\text{Bu}$ konnte der Typ B realisiert werden ⁶³⁾, während die Möglichkeit C im Falle von $\text{tmpB} \equiv \text{N} - \text{P}^t\text{Bu}_2$ 56 besonders wahrscheinlich ist.

4.3.1 Umsetzungen mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl

Beim Bestrahlen einer Hexanlösung von $\text{tmpB} \equiv \text{N} - \text{P}^t\text{Bu}_2$ 56 mit Chrom- oder Wolframhexacarbonyl tritt Gelbfärbung unter Gasentwicklung und fortschreitender Auflösung des Hexacarbonyls ein. Es resultieren die Verbindungen 65 und 66.



Nach den spektroskopischen Daten der Verbindungen 65 und 66 (vgl. Tabelle 7), erfolgt die Bindung des $M(CO)_5$ -Fragments ausschließlich über das Phosphor-Atom. Dies bestätigt das Auftreten von ^{183}W -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum von 66 ⁶⁹⁾. Daß 65 die gleiche Struktur besitzt, folgt daraus, daß die Carbonyl-Kohlenstoffe von 65 wie auch von 66 die gleichen $^{13}C^{31}P$ -Kopplungen aufweisen.

Die von P. PAETZOLD und Mitarbeitern gefundene Dimerisierung des Iminoborans und Bindung des Metallfragments an das 4 - π System des Diazadiboretidins ⁷⁰⁾ wird nicht beobachtet.

Die Abschirmung der Bor-Kerne von 65 und 66 wird durch die Komplexbildung wenig beeinflusst; im Vergleich mit 56 erfolgt eine geringe Tieffeldverschiebung. Die ^{31}P -NMR-Daten entsprechen einer $R_2P(M(CO)_5)$ -Gruppierung.

In den IR-Spektren der Chrom- und Wolfram-Verbindung, in Abbildung 21 und 22 erkennt man trotz der äußerst intensiven CO-Schwingungen, Banden, die der BN-Mehrfachbindung zugeordnet werden können.

Abbildung 21 IR-Spektrum von $tmpB\equiv N-P^tBu_2 \cdot Cr(CO)_5$ 65, in Nujol-Hostaflonsuspension.

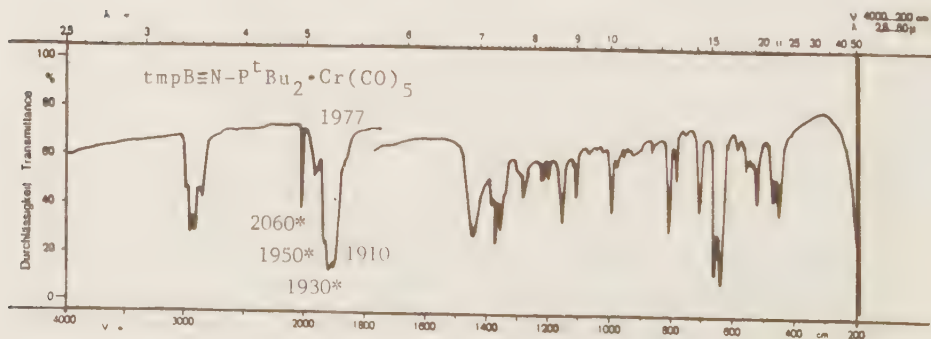
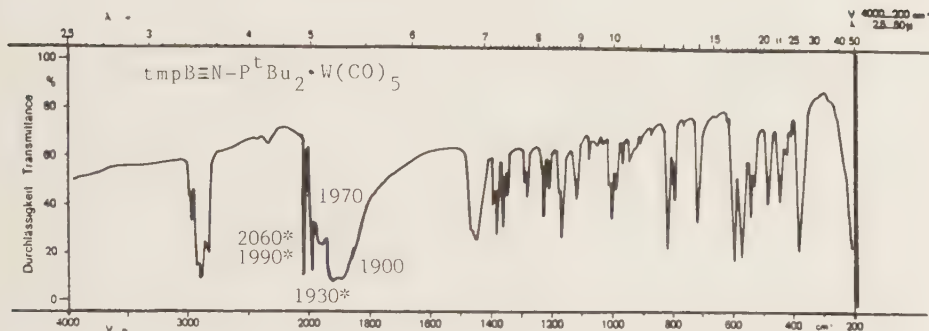


Abbildung 22 IR-Spektrum von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ 66, in Nujol-Hostafionsuspension.

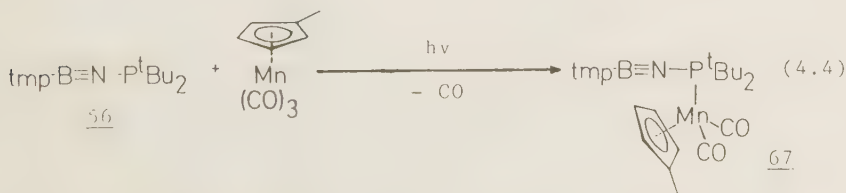


Mit 1977 und 1910 cm^{-1} für 65 und 1970 und 1900 cm^{-1} für 66 liegt die BN-Mehrfachbindung im Vergleich zu 56 kaum verschoben. Für ein $\text{L-M}(\text{CO})_5$ -Gruppierung werden gruppentheoretisch drei ν_{CO} -Banden erwartet, die man für 65 bei 2060, 1950 und 1930 cm^{-1} und im Falle von 66 bei 2060, 1990 und 1930 cm^{-1} lokalisieren kann. Im Vergleich mit $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ -Verbindungen beobachtet man ν_{CO} -Banden bei 2070, 1990 und 1944 cm^{-1} ($\text{M}=\text{Cr}$) ⁷¹ und 2075, 1980 und 1938 cm^{-1} für $\text{M}=\text{W}$ ⁷²).

Die denkbare Umwandlung des Strukturtyps C in denjenigen von D läßt sich an 65 selbst nach 14 h Bestrahlung nicht realisieren.

4.3.2 Umsetzung mit Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl

Belichtet man den Methylcymentren-Halbsandwich-Komplex zusammen mit 56 in einer Hexanlösung so beobachtet man deutliche Gasentwicklung.



Aus der orange-roten Lösung kristallisiert die Komplexverbindung 67 bei -78°C langsam aus.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in dem sowohl der Cyclopentadienyl-Ring als auch die Carbonyl-Kohlenstoffe Kopplungen zum Phosphor zeigen legt für 67 die gleiche Struktur, wie bei den Pentacarbonyl-Komplexen 65 und 66 nahe. Als weiteres Indiz für den Strukturvorschlag ist die große Halbhöhenbreite des ^{31}P -NMR-Signals (56 Hz) als Folge des ausgeprägten Quadrupolmoments des ^{55}Mn (^{73}) zu werten. Die für ^{55}Mn mit $I=5/2$ zu fordernde Aufspaltung des Signals in ein Sextett wird nicht beobachtet. Mit einer ^{31}P -chemischen Verschiebung von 150.6 ppm liegt das Signal bei relativ hoher Frequenz. Das ^{11}B -NMR-Signal ist in 67 mit 18.8 ppm in dieser Reihe am stärksten entschirmt.

Die ^{13}C -NMR-Daten entsprechen dem Strukturvorschlag der Gl. (4.4). So findet man für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe Kopplungen zum Phosphor, desgleichen zeigen auch die Carbonyl-Kohlenstoffe analoge Kopplungen. Das quarternäre Kohlenstoff-Atom der tert.-Butylphosphino-Gruppe ist mit 42.4, verglichen zum $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2$ 56 um 8.5 ppm in der Reihe dieser Metallkomplexe am stärksten zu tieferem Feld verschoben. Ebenso wie beim Cr- und W-Komplex beträgt die Kopplungskonstante $J^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16 Hz.

Abbildung 23 zeigt das Protonenspektrum von 67.

Abb. 23 90 MHz-Protonen-NMR-Spektrum von $\text{tmp-B}\equiv\text{N}-\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ 67.

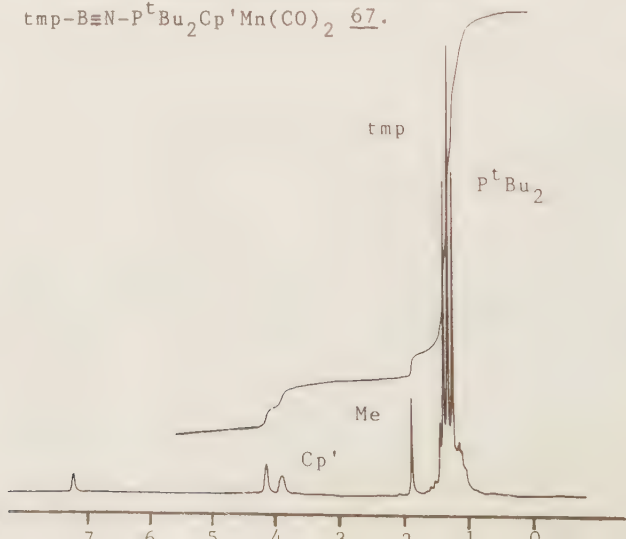
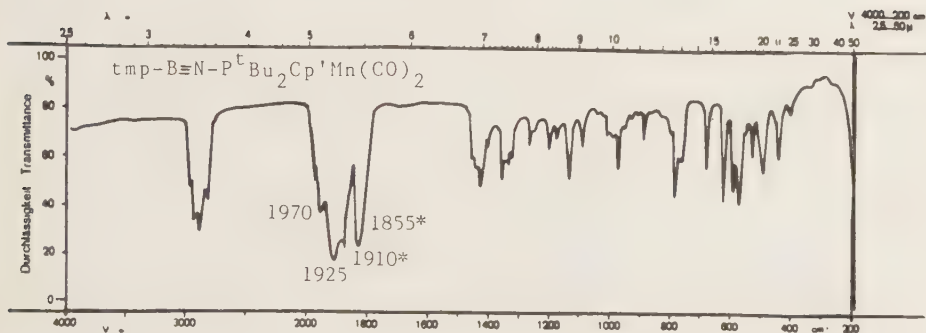


Abbildung 24 IR-Spektrum von $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ 67, als Nujol-Hostafionsuspension.



Die bei 1970, 1925 und 1910, 1855 cm^{-1} liegenden intensiven Banden, werden zum einen der BN- zum anderen der CO-Valenzschwingung zugeordnet. Zum Vergleich mit 67 dient der entsprechende Triphenylphosphan-Komplex $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{PPh}_3$; er zeigt CO-Banden bei 1934 und 1862 cm^{-1} ,⁷⁸⁾ womit 67 ähnliche π -Akzeptorfähigkeit besitzen sollte.

4.4 Zusammenfassung

Mit den neuartigen, iminofunktionellen Amino-imino-boranen, wurde eine Verbindungsklasse geschaffen, die neben der BN-Mehrfachbindung eine zweite Reaktionsmöglichkeit, nämlich den Hetero-Iminosubstituenten im Molekül besitzt. Wie am Beispiel des $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ 56 gezeigt, findet dort, am Iminosubstituenten, im Gegensatz zu $\text{tmp-B}\equiv\text{N-CMe}_3$, mit Metallfragmenten wie $\text{Cr}(\text{CO})_5$ die Komplex-Bildung bzw. die Addition von Schwefel, Selen und Methyljodid statt.

Die Triebkraft dieser Reaktionsweise scheint in der Ausbildung eines heteroallenartigen Bindungssystems begründet zu sein.

Tabelle 7 ^{11}B - ^{31}P - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Reaktionsprodukte aus Umsetzungen mit $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ 56.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

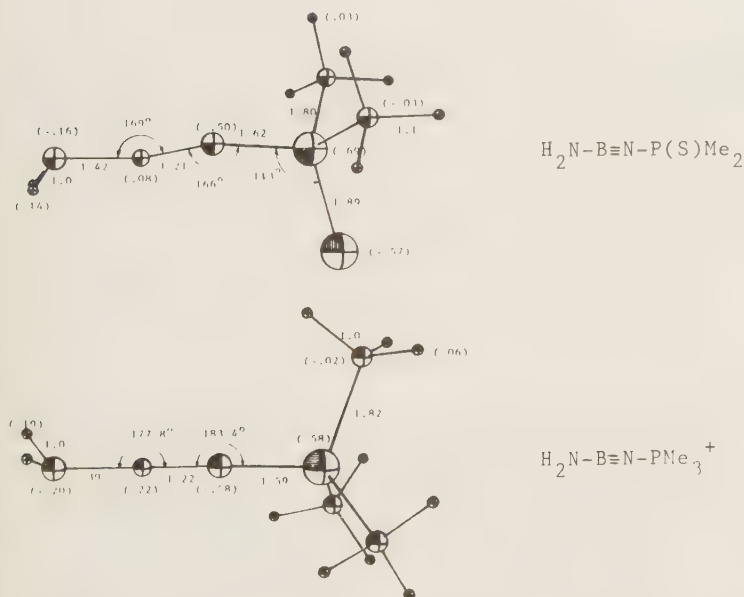
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
2-8 $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ S	22.5 (500)	85.6	52.8 C2,6 39.1 C9 a) 37.7 C3,5 27.9 C10 b) 17.2 C4 31.9 C7,8	1.19 1.43 c)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 61.6 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz c) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 15.0 Hz
$\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ Se	23.6 (510)	84.0 a)	53.0 C2,6 39.4 C9 b) 37.7 C3,5 28.7 C10 d) 17.2 C4 32.0 C7,8	1.21, 1.45 c)	a) $^1\text{J}^{79}\text{Se}^{31}\text{P}$: 818 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 52.5 Hz c) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 15.7 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz
$\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ J	23.2 (600)	56.9 (20)	53.4 C2,6 35.1 C9 a) 36.9 C3,5 26.1 C10 16.5 C4 8.6 C11 b) 31.6 C7,8	1.29 1.28 c) 1.85 d) Me	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 56.6 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 59.4 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 16.0 Hz d) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.0 Hz
$\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ $\text{Cr}(\text{CO})_5$	17.9 (480)	88.8	52.5 C2,6 40.7 C9 a) 37.8 C3,5 28.9 C10 b) 17.2 C4 219.4 C0 c) 31.9 C7,8	1.32 tmp 1.18 tBu	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 13 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 15 Hz
$\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ $\text{W}(\text{CO})_5$	17.8 (600)	91.4 a)	52.5 C2,6 40.7 C9 b) 37.8 C3,5 28.9 C10 c) 17.2 C4 199.9 C0 d) 32.0 C7,8 200.0 C0 eq. e) ax.	1.17 1.23 f)	a) $^1\text{J}^{183}\text{W}^{31}\text{P}$: 255 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.5 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.5 Hz $^1\text{J}^{183}\text{W}^{13}\text{C}$: 119 Hz e) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 22 Hz $^1\text{J}^{183}\text{W}^{13}\text{C}$: 134 Hz f) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 14 Hz
$\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ Mn-CO CO J	18.8 (550)	150.6 (55)	52.5 C2,6 82.0 38.2 C3,5 81.3 Cp' 17.3 C4 80.4 32.0 C7,8 14.0 C11 42.4 C9 a) 29.8 C10 b) 235.0 C0 c)	Abb. 23	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 5 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 24 Hz

4.5 MNDO-Berechnungen an den Modellsystemen $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$ und $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$

Als Modellsystem für phosphorylsubstituierte Amino-imino-borane wurden $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$ und $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$ nach der MNDO/CNDO-Methode berechnet.

Die Abbildung 25 zeigt die nach der Rechnung erhaltenen geometrieoptimierten Parameter; repräsentative Nettoladungen stehen in Klammern.

Abbildung 25 Darstellung der berechneten Modellmoleküle mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.



In Tabelle 8 sind weitere berechnete Moleküldaten zusammengestellt. Während für $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$ ein nahezu lineares NBNP-Molekülgerüst folgt, ist beim $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$ eine transoide Anordnung erkennbar. Ferner soll in beiden Modellsystemen der Aminostickstoff sp^3 -hybridisiert vorliegen, obwohl der zugehörige BN-Abstand mit 1.39 bzw. 1.41 Å für eine BN-Bindung mit Doppelbindungsanteil spricht. Der Mehrfachbindungscharakter der Iminoboran-Gruppierung bleibt erhalten.

Tabelle 8 Berechnete Bildungsenthalpien, Dipolmomente und Bindungsordnungen von $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$ und von $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$, zusätzlich zum Vergleich $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_2$ aus MNDO/CNDO-Kalkulationen.

	Bildungs- enthalpie kcal/mol	Dipolmoment MNDO CNDO (Debye)	Bindungsordnungen	HOMO- LUMO Abstand (eV)
$\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_2$	-57.3	1.68 3.22	1.18 $\text{H}_2\text{N-B}\equiv$ 2.25 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.28 $\equiv\text{N-P}<$	10.65
$\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$	-25.6	4.86 2.29	1.19 $\text{H}_2\text{N-B}\equiv$ 2.19 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.27 $\equiv\text{N-P}\leq$ 2.34 $-\text{P}=\text{S}$	7.72
$\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$	117.7	- 17.1	1.31 $\text{H}_2\text{N}\equiv\text{B}-$ 1.99 $-\text{B}\equiv\text{N}-$ 1.49 $\equiv\text{N-P}<$ 1.23 $-\text{P}\leq\text{C}$	8.70

Beim $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-P(S)Me}_2$ ist, verglichen mit $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_2$ die berechnete BN-Bindungsordnung nur wenig geschwächt, was experimentell anhand des IR-Spektrums nicht bestätigt werden kann, da eine deutliche Schwächung der BN-Bindung, mit 55 cm^{-1} für die $^{11}\text{B}\equiv\text{N}$ -Bande zu registrieren ist.

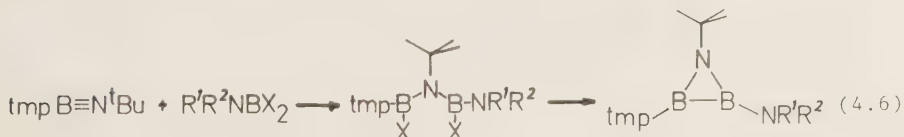
Für das $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_3^+$ -Kation ergibt sich dagegen eine signifikante Verringerung der BN-Bindungsordnung im Vergleich zu $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_2$. Dies bestätigt auch das IR-Spektrum von 64 dessen $^{11}\text{B}\equiv\text{N}$ -Bande um 65 cm^{-1} zu geringeren Frequenzen relativ zu 56 verschoben ist. Die berechneten BN- und PN-Bindungsordnungen lassen sich in Richtung eines allenartigen Übergang ähnlich den Bis(amino)-borinium-Kationen interpretieren. Auch die positive Nettoladung am Bor-Atom wird, verglichen mit $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-PMe}_2$ größer; dies äußert sich experimentell in einer deutlichen Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals in der kationischen Spezies 64.

4.6 Reaktivität perorganylsubstituierter Amino-imino-borane

Die Reaktivität von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5 ist mittlerweile gut untersucht. So addieren protonenaktive Verbindungen wie Halogenwasserstoff, Alkohole, Amine und Ammoniak erwartungsgemäß nach (4.5) an die BN-Dreifachbindung zu Bis(amino)boranen ⁷⁹).



Auch Lewis-acide Moleküle, etwa Aminobordihalogenide werden addiert, wobei das Additionsprodukt A als Synthesebaustein für ein Azadiboririn dient ⁸⁰).



Mit elektronenarmen Olefinen und Kumulenen beobachtet man in einigen Fällen die (2+2)-Cycloadditionsprodukte ⁶³).



Dieser kurze und unvollständige Überblick, sollte an einigen wenigen Beispielen das große Synthesepotential des Amino-imino-borans $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5 vor Augen führen.

4.6.1 Cycloadditionen

4.6.1.1 Dimerisierung zu Diazadiboretidinen

Iminoborane des Typs $RB\equiv NR'$ und $R_2N-B\equiv NR'$ dimerisieren oder trimerisieren in Abhängigkeit von den Resten R und R' unterschiedlich schnell zu den Diazadiboretidinen bzw. Borazinen. Wie massiv die Substituenten die Geschwindigkeit der Dimerisierung beeinflussen, wird stellvertretend am Beispiel $t\text{mp}B\equiv N^t\text{Bu}$ 5 und $t\text{mp}B\equiv N\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ 40 diskutiert. Während 5 in Substanz nur wenige Stunden monomer haltbar ist, bleibt das ebenfalls flüssige 40 monatelang monomer. Auch bei allen, bei RT kristallinen Amino-imino-boranen ist keine Dimerisierung feststellbar. Ein Gewinn der Metastabilität ist allerdings mit einem Verlust der Reaktivität verbunden.

Der Übergang vom monomeren Iminoboran zum Diazadiboretidin zieht drastische Änderungen der makroskopischen Eigenschaften und der spektroskopischen Daten nach sich.

Diazadiboretidine sind durchweg kristalline, hochschmelzende ($< 200^\circ\text{C}$) Feststoffe. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen der Dimeren liegen mit ca. 36 ppm im Bereich des dreifachkoordinierten Bors. Im Vergleich mit Tris(amino)boranen $B(\text{NR}_2)_3$ sind die Bor-Atome in den Amino-diazadiboretidinen stärker entschirmt, eine Tatsache die mit einem geringeren π -Bindungsanteil in der exocyclischen BN-Bindung, bzw. der Ringspannung begründet wird. In den IR-Spektren ist das Gebiet zwischen 2600 und 1700 cm^{-1} bandenfrei.

4.6.1.2 Röntgenstruktur des Diazadiboretidins 68

Eine im Vergleich zum $t\text{mp}B\equiv N^t\text{Bu}$ 5 geringere Dimerisierungstendenz zeigt das Amino-imino-boran $^t\text{Bu}_2N-B\equiv N^t\text{Bu}$ 6, das in Substanz 2 Tage monomer haltbar ist. Das nach Gl. (4.8) erhaltene Diazadiboretidin 68 kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $P2_1/c$, mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Abb. 26 ORTEP-Plot von $(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{BN}^t\text{Bu})_2$ 68. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius.

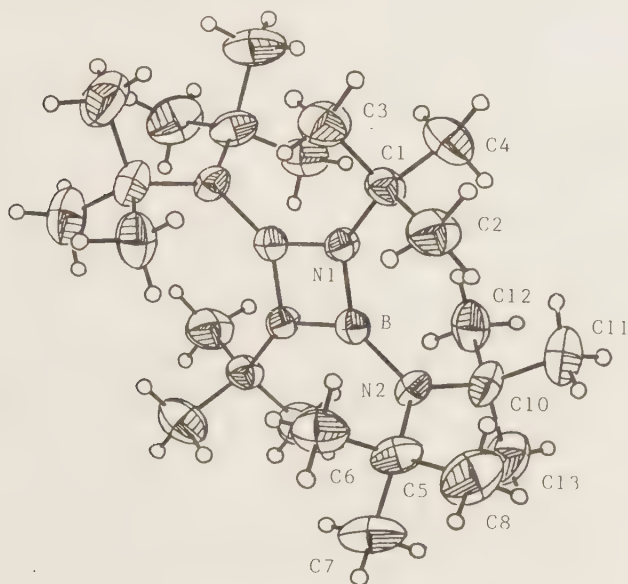


Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) der Diazadiboretidine $(^t\text{Bu}_2\text{N}-\text{BN}^t\text{Bu})_2$ 68, $(\text{tmpBN}^t\text{Bu})_2$ 69 ¹⁹⁾ und $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BNSiMe}_3)_2$ 70 ⁸¹⁾.

	<u>68</u>	<u>69</u>	<u>70</u>
B-N _(endo)	1.467(4)	1.465(3)	1.468
B-N _(exo)	1.472(3)	1.470(3)	1.445
N1-C1	1.438(4)		
N2-C5	1.490(3)		
N2-C10	1.493(4)		
C-C Abstände:	1.516-1.533(4)		
N1-B-N1*	94.0(2)	93.4(2)	98.1
B-N1-B*	86.0(2)	86.6(2)	81.9
N1-B-N2	132.8(2)		
B-N1-C1	137.1(2)		
B-N2-C10	117.9(2)		

Deutlich veranschaulicht Abbildung 26 die große sterische Belastung des Moleküls durch die beiden tert.-Butyl- und Di-tert.-butylamino-Gruppen, wobei einsichtig wird, daß die Dimerisierung nicht spontan stattfinden kann.

In Tabelle 9 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von 68 im Vergleich mit anderen Amino-diazadiboretidinen zusammengefaßt.

Der B_2N_2 -Ring von 68 ist planar und etwas rautenförmig verzerrt. Die Di-tert.-butylamino-Substituenten stehen senkrecht zur Ringebene, wobei die exo- und endocyclischen BN-Bindungen nahezu identisch lang sind.

Analoge Strukturen ergaben sich, wie ein Vergleich der Daten zeigt, aus den Röntgenstrukturuntersuchungen von $(tmpBN^tBu)_2$ ¹⁹⁾ 69 und $((Me_3Si)_2NBNSiMe_3)_2$ 70 ⁸¹⁾.

4.6.1.3 MNDO-Ergebnisse zur Dimerisierung von Iminoboranen

Unsere experimentellen Kenntnisse zur Dimerisierung von Iminoboranen (k , K , ΔG , $\Delta G^\#$) sind noch lückenhaft. Für den Grundkörper, das $HB\equiv NH$ fand S. WEBER, daß nach STO-3G-Berechnungen der Synchronmechanismus thermisch erlaubt ist ¹⁹⁾, während für die isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen eine thermische (2+2)-Cycloaddition als Einstufenprozeß verboten ist ⁸²⁾.

Mit Hilfe der MNDO-Methode ²⁹⁾ wurde nun die Dimerisierung des Iminoborans $CH_3B\equiv NCH_3$ untersucht.

Abbildung 27 und 27a zeigen die Potentialkurve für die hypothetische Dimerisierung in einem Zweistufen-Prozeß, bei verschiedener Simulation der Annäherung der beiden Monomeren. Wie aus dem dargestellten Potentialverlauf hervorgeht ist diese Art der Dimerisierung ein verbotener Prozeß.

Abb. 27 Berechnete Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ als Zwei-stufenprozeß bei Annäherung der beiden Monomeren in einer Ebene.

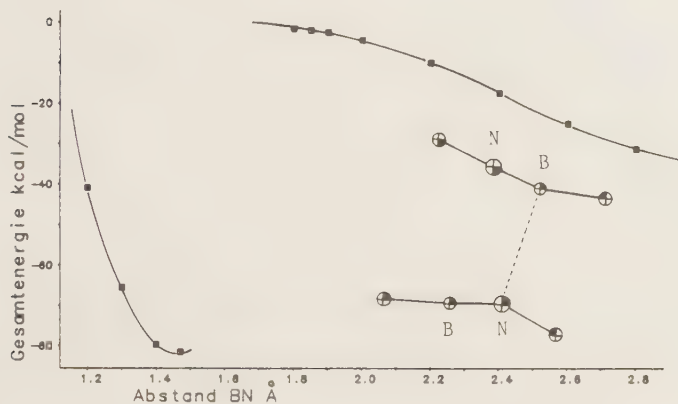


Abb. 27a Berechnete Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ als Zwei-stufenprozeß bei orthogonaler Annäherung der beiden Monomeren.

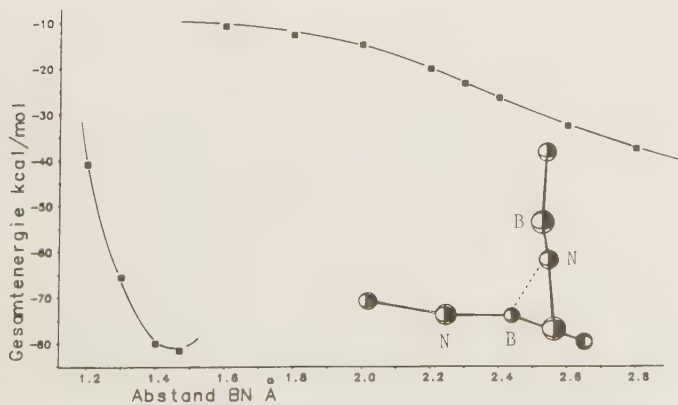
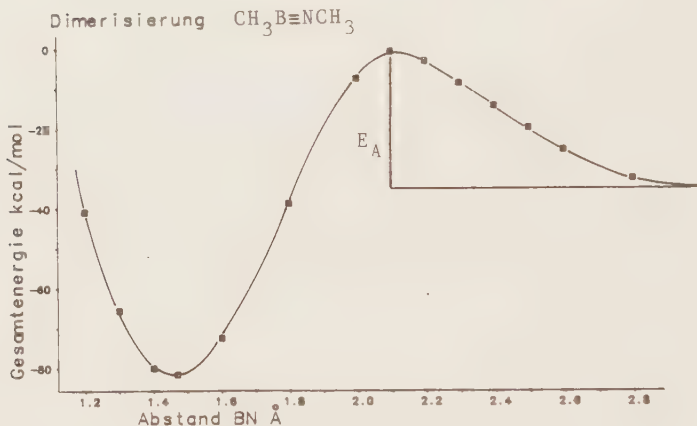


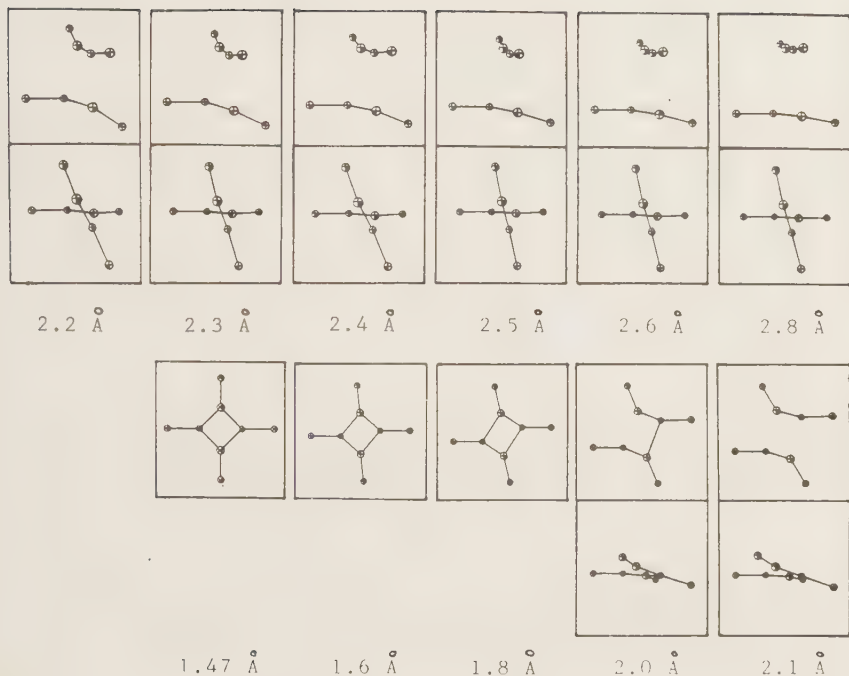
Abbildung 28 zeigt die Potentialkurve der Dimerisierung für $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ als Einstufen-Prozeß. Der Aktivierungsberg ist mit 35 kcal/mol beträchtlich.

Abb. 28 Potentialkurve der berechneten Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ als Einstufenprozeß.



Einen bemerkenswerten Aspekt der Dimerisierung bringt der Blick auf die Stereochemie des molekularen Ablaufs. Die Dimerisierung findet nicht, wie angenommen über eine planare BN-BN-Anordnung der Iminoborane statt, vielmehr nähern sich die beiden Monomeren in einer gekreuzten Konformation.

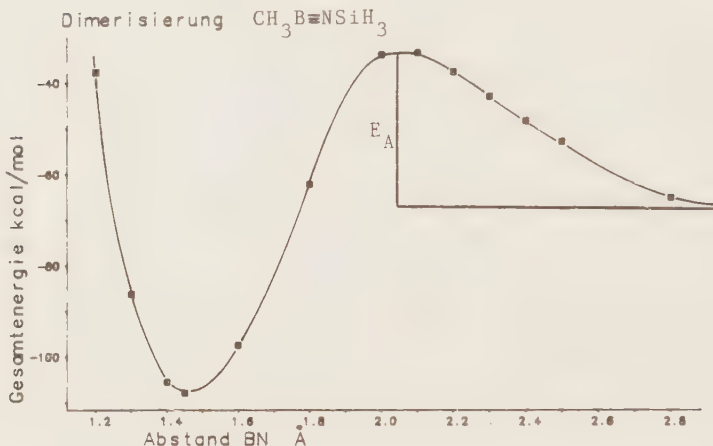
Abb. 29 Berechneter molekularer Ablauf der Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ (umseitig).



Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NSiH}_3$

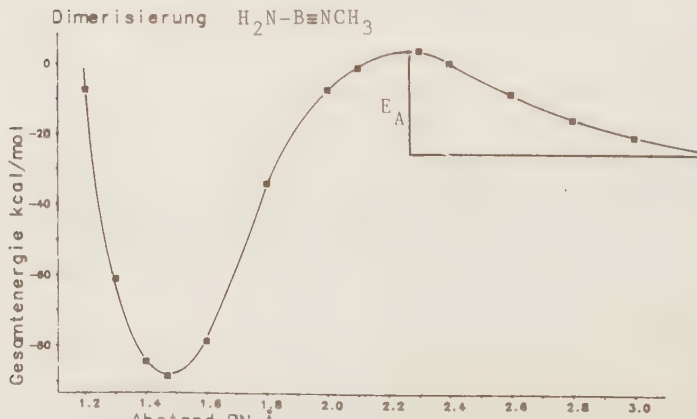
Verglichen mit $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ folgt aus der analogen Rechnung für das $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NSiH}_3$ -Molekül eine etwas geänderte Verteilung der Nettoladungen, wodurch a priori, das Modell der synchron verlaufenden Dimerisierung nicht mehr übertragen werden kann. Die dargestellte Potentialkurve in Abbildung 30 zeigt, daß die Dimerisierung ebenfalls einem Synchronmechanismus folgt; die Aktivierungsenergie beträgt 32 kcal/mol. Die Stereochemie des Reaktionsablaufes auf molekularer Ebene ist mit der $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ -Dimerisierung vergleichbar. Zusammen mit der am $^t\text{BuB}\equiv\text{NSiMe}_3$ 44, gemessenen Kinetik, die 2. Ordnung gehorcht, erhält man experimentell, als auch theoretisch sich nicht widersprechende Ergebnisse.

Abb. 30 Potentialkurve der berechneten Dimerisierung von $\text{CH}_3\text{B}\equiv\text{NSiH}_3$ als Einstufenprozeß.



In Abbildung 31 ist die simulierte Dimerisierung am Modellsystem der Amino-imino-borane, dem $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ dargestellt, die ebenfalls einem Synchronmechanismus mit gekreuzter Annäherung der beiden Monomeren gehorcht. Die berechnete Aktivierungsenergie ist mit 29 kcal/mol etwas geringer als bei den vorher diskutierten Iminoboran-Modellsystemen.

Abb. 31 Potentialkurve der berechneten Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCH}_3$ als Einstufenprozeß.

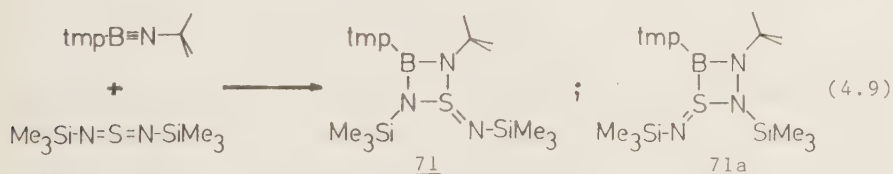


4.6.2 Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 5, mit Schwefel-(IV)-bis(trimethylsilyl)imid

Die Cycloaddition von Amino-imino-boranen ist nicht auf die Addition mit sich selbst beschränkt. Da Amino-imino-borane elektronenreiche Systeme sind, erfolgt Cycloaddition bevorzugt mit elektronenarmen Systemen, z.B. Tetracyanoethylen. Dabei werden neue viergliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclen erhalten ⁶³⁾. Daher ist verständlich, daß mit dem elektronenreichen Phosphaalken $\text{Me}_3\text{Si}\sim\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)^t\text{Bu}$ ⁸³⁾ auch bei langer Reaktionszeit, keine Cycloaddition mit 5 stattfindet.

Heteroallene der allgemeinen Formel $\text{a}=\text{x}=\text{a}$ zeichnen sich, wie ihre Kohlenstoff-Analoga, durch einen ausgeprägten elektrophilen Charakter des zentralen Atoms x aus, während die Reste a nucleophile Reaktionszentren darstellen.

Das $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5, reagiert mit dem Heteroallen, Schwefel-(IV)-bis(trimethylsilyl)imid in 24 Tagen bei RT nach Gl. (4.9). Dabei können die isomeren Cycloaddukte 71 und 71a entstehen.



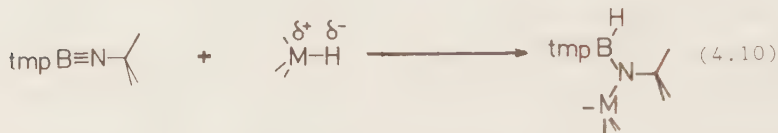
Die spektroskopischen Daten, die Tabelle 10 enthält, sind nur mit dem Strukturvorschlag 71 vereinbar. Gegen das Isomere 71a spricht bereits der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert.

Somit verhält sich $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ gegenüber 5 wie andere Heteroallene ⁸⁴⁾.

4.6.3 Insertionsreaktionen

4.6.3.1 Hydroborierung mit Diisopropylamino-boran

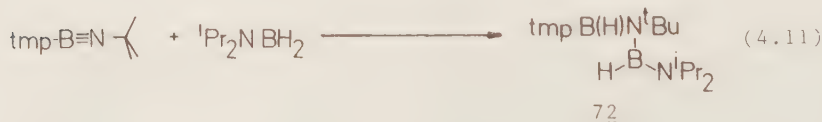
Die Addition kovalenter Metallhydride an die BN-Dreifachbindung des Amino-imino-boran-Systems verläuft nach Gl. (4.10) chemospezifisch.



So liefert auch das gegenüber Alkinen wenig reaktive Catecholboran bereits unter milden Bedingungen glatt das entsprechende Diborylamin; wobei die erhöhte Reaktivität eindeutig auf den polaren Charakter der BN-Dreifachbindung zurückzuführen ist ⁶³⁾.

Von Aminoboranen $\text{R}_2\text{N}-\text{BH}_2$, im speziellen Fall von Diisopropylamino-boran ist bekannt, daß mit ihnen die Hydroborierung von Alkinen nur bei erhöhter Temperatur und unter Druck stattfindet ⁸⁵⁾. Es galt daher die These zu prüfen ^{8a)}, ob die wesentlich reaktiveren Amino-imino-borane von Aminoboranen hydro- oder aminoboriert werden können.

Die Umsetzung, Gl. (4.11) führt ausschließlich zu 72, d.h. es erfolgt spezifisch die Hydroborierung, die somit rascher als die Aminoborierung stattfindet.



Das Pseudo-Diborylamin 72, wird als kristalline Verbindung erhalten. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, (Tabelle 10), daß 72 nur acyclisch vorliegt. Ein cyclisches Addukt, wie es beim BH_3 -Hydroborierungsprodukt ausschließlich gefunden wird ¹⁹⁾, läßt sich in Lösung nicht nachweisen.

Erklärbar sind diese strukturellen Unterschiede mit dem Raumanspruch der Diisopropylamino-Gruppe; eine cyclische Adduktbildung zum tmp-oder $^i\text{Pr}_2\text{N}$ -Stickstoff würde zu einem 'Gedränge' der Methylgruppen führen.

Ferner besteht vom elektronischen Standpunkt aus keine Notwendigkeit zur intramolekularen Adduktbildung, da der Diisopropylamin-Stickstoff über die BN-Rückbindung zum Abbau des Elektronenmangels am Bor-Atom beitragen kann.

4.6.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{tmpB(H)N}^t\text{BuB(H)N}^i\text{Pr}_2$ 72, beobachtet man nur ein einziges verbreitertes Signal bei 33.4 ppm, dies läßt auf sehr ähnliche chemische Umgebung der beiden Bor-Atome schließen. Eine BH-Kopplung ist nicht erkennbar.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die Kohlenstoff-Atome der Isopropylgruppe verbreiterte Signale, Ursache einer partiellen Rotationshinderung. Ein sehr ähnliches Bild bietet auch das in Abbildung 33 dargestellte Protonen-NMR-Spektrum; auch hier sind die Isopropylsignale verbreitert.

Abb. 32 ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{tmpB(H)N}^t\text{BuB(H)N}^i\text{Pr}_2$ 72.

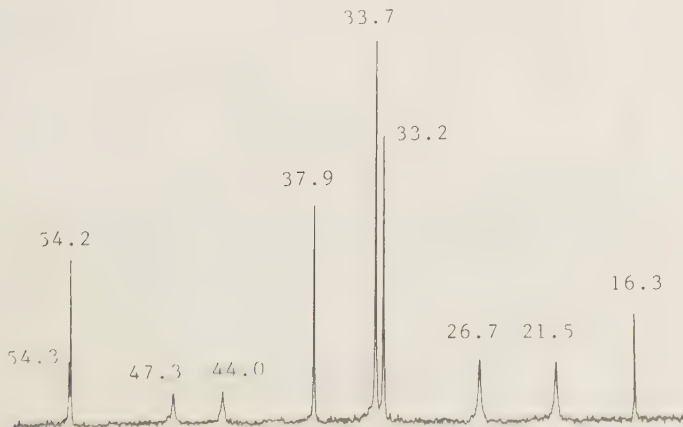
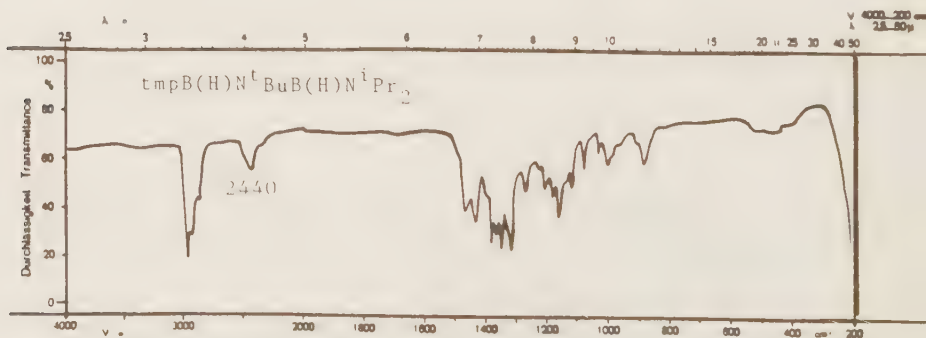


Abb. 33 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{tmpB(H)N}^t\text{BuB(H)N}^i\text{Pr}_2$ 72.

4.6.3.3 IR-Spektrum

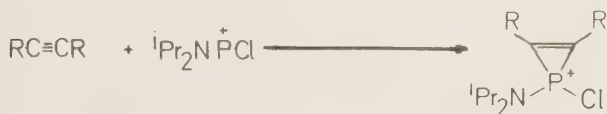
Die breite, wenig strukturierte Bande bei 2440 cm^{-1} ist den BH-Streckschwingungen zuzuordnen. Ihre Lage entspricht einer Bindung an dreifach koordinierte Bor-Atome.

Abb. 34 IR-Spektrum von $\text{tmpB(H)N}^t\text{BuB(H)N}^i\text{Pr}_2$ 72 (als Film).

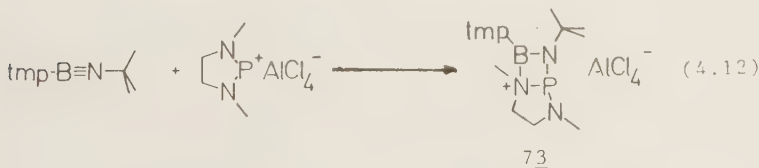
4.6.4 Umsetzung des (tert.-Butylimino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borans 5, mit einem cyclischen Phosphenium-Ion

Eine Vielzahl von Reaktionen des Amino-imino-borans 5, mit Elektrophilen belegt dessen eher nukleophilen Charakter ^{62, 79)}.

Die schwachen Elektrophile $(R_2N)_2P-X$ und R_2N-PX_2 reagieren deshalb mit 5 nur sehr langsam oder überhaupt nicht. Phosphenium-Kationen, die leicht aus den entsprechenden Halogenvorstufen durch Halogenidabstraktion erzeugt werden können, sind starke Elektrophile ⁸⁶⁾ und addieren, wie neuere Untersuchungen zeigen, sogar an C-C-Mehrfachbindungen ⁸⁶⁾.

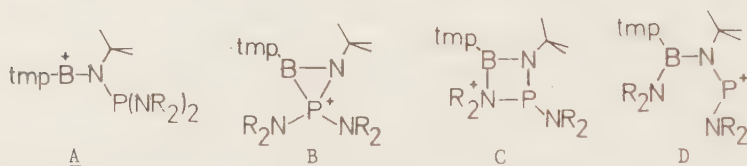


Deshalb wurde an einem Beispiel ihr Verhalten gegenüber dem Amino-imino-boran tmp-B $\equiv$ N^tBu 5 untersucht. Es erfolgt selbst bei -40°C glatte Reaktion, wobei nach Gl. (4.12) das Salz 73 erhalten wird.



Die Konstitution von 73 geht eindeutig aus seinen NMR-Daten (Tabelle 10) hervor. Die Züchtung von Einkristallen für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung gelang nicht.

Die ^{11}B -chemische Verschiebung ist mit 27.5 ppm typisch für das BN_3 -Strukturfragment; die Halbhöhenbreite ist mit 430 Hz für diese Verbindungsklasse erheblich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei 120.1 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 30 Hz; anzusiedeln wäre dieser Wert im PN_3 -Bereich. Einen entscheidenden Hinweis auf die Struktur liefert das ^{27}Al -NMR-Spektrum. Es zeigt ein nur 18 Hz breites Signal bei 102.2 ppm, das nur dem AlCl_4^- -Anion zuzuordnen ist. Diese Daten schließen Strukturvorschläge wie A oder D aus. Die vergleichsweise geringe Halbhöhenbreite des Phosphor-Signals macht die Struktur B mit einer BP-Bindung wenig wahrscheinlich. Im ^{13}C -NMR treten die Kohlenstoff-Atome des Diazaphospholidinringes als Signalaare auf, die damit die unsymmetrische Struktur C belegen.

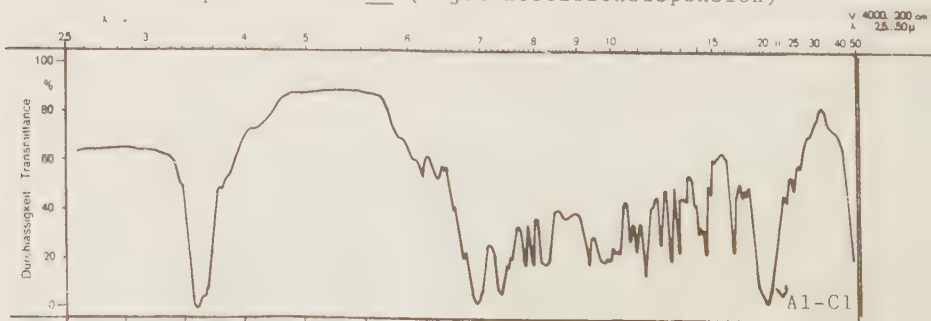


Auch im Protonen-Spektrum treten Signalaare für den Diazaphospholidinsubstituenten auf, damit wird der Strukturvorschlag C weiter untermauert.

4.6.4.1 IR-Spektrum

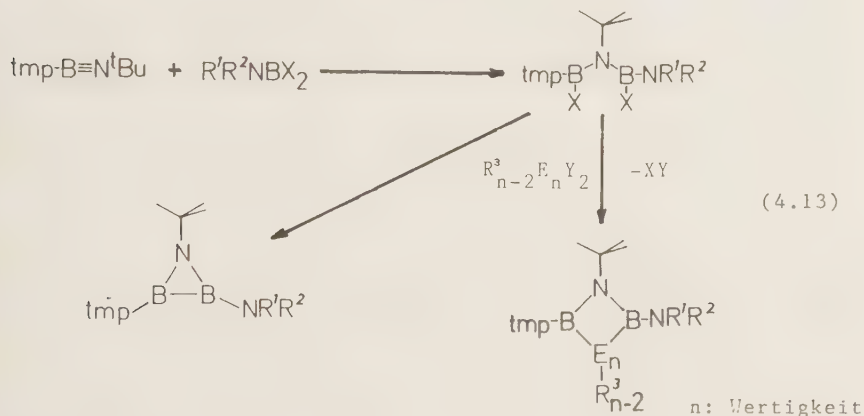
In Abbildung 35 ist das IR-Spektrum von 73 dargestellt. Der Bereich zwischen 2700 und 1600 cm^{-1} ist bandenfrei, somit bestätigt sich, daß 73 nicht in der Struktur A vorliegen kann. Mit einer sehr intensiven Bande ist bei 480 cm^{-1} die ν_{as} des Tetrachloroaluminat-Anions zu erkennen (10, 11, 87).

Abb. 35 IR-Spektrum von 73 (Nujol-Hostafionsuspension)

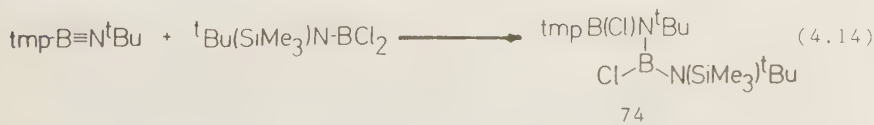


4.6.5 Addition von tert.-Butyl-trimethylsilylaminobordichlorid

Die Addition von Aminobordihalogenboranen wie tmp-BCl_2 , ${}^i\text{Pr}_2\text{N-BCl}_2$ oder ${}^i\text{Pr}_2\text{N-BBr}_2$ an die Mehrfachbindung des Aminoimino-borans $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5, liefert die funktionalisierten Pseudodiborylamine ⁸⁰⁾, die, wie in Gl. (4.13) angedeutet, Synthesebausteine für neue Heterocyclen sein können.



Unter diesen Gesichtspunkten ist auch die Addition von ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ an $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ gemäß Gl. (4.14) zu sehen, wobei mit der Me_3Si -Gruppe ein weiterer funktionalisierbarer Rest in das Pseudodiborylamin-Molekül eingeführt wird.



Die Konstitution des Adduktes folgt eindeutig aus den, der Tabelle 10 zu entnehmenden NMR-Daten.

4.6.5.1 Spektroskopische Charakterisierung

Pseudodiborylamine des Typs $\text{RN}(\text{BXNR}'_2)_2$ wurden in letzter Zeit intensiver untersucht ⁸⁸⁾. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist, obwohl die beiden Bor-Atome mit unterschiedlichen Aminoliganden substituiert sind, nur ein einziges Resonanzsignal erkennbar. Vergleichbar ist 74 mit $(\text{tmpBCl})_2\text{N}^t\text{Bu}$, dessen ^{11}B -NMR-Signal bei 31.2 ppm liegt ⁸⁰⁾. Die hier gefundene Signallage ist, verglichen mit den unten aufgeführten Vergleichsdaten ein klares Indiz dafür, daß aus sterischen Gründen keine koplanare Einstellung der p-Orbitale des NBNB-Gerüsts, die eine optimale BN- π -Wechselwirkung gestatten würde, mehr möglich ist.

^{11}B -NMR-Daten von einigen Pseudodiborylaminen:

	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^{11}\text{B}$
$^t\text{BuN}(\text{BCltmp})_2$	31.2	$^t\text{BuN}(\text{BClNEt}_2)_2$	29.4
$\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BClNMe}_2)_2$	29.5	$^t\text{BuN}(\text{BClNMe}_2)_2$	29.5

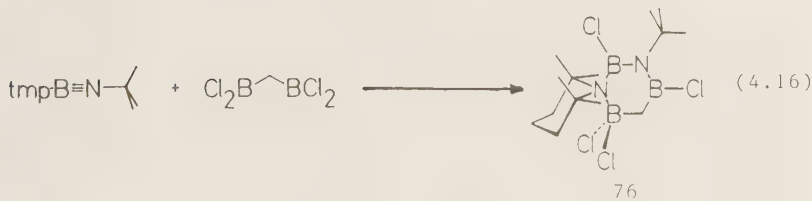
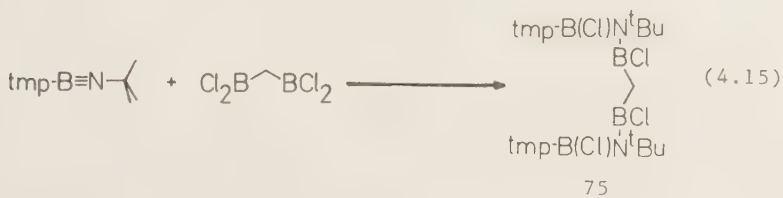
Sowohl für die Methylgruppen des tmp-Restes, als auch für die der $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppe beobachtet man im Protonenresonanzspektrum breite Signale. Hier muß eine Einschränkung der Rotation um die BN-Bindung, bedingt durch die sperrigen Liganden in Betracht gezogen werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 74 weist für die quaternären Kohlenstoffatome C2,6 und C13 mit einer Verschiebung von 56.5 ppm eine Entschirmung, verglichen mit tmpH, auf. Analoge Shifts bei $(\text{tmpBCl})_2\text{N}^t\text{Bu}$ ⁸⁰⁾, tmp-BCl_2 ¹⁹⁾ und $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ ²⁷⁾ zeigen die Verwandtschaft dieser Moleküle. Wegen der, schon mehrfach erwähnten Rotationshinderung sind fast alle ^{13}C -Signale deutlich verbreitert.

4.6.6 Addition von Bis(dichorboryl)methan

Die Umsetzung der Bortrihalogenide BF_3 , BCl_3 , BBr_3 bzw. RBCl_2 mit dem Amino-imino-boran 5, führt zu cyclischen Diborylaminen ¹⁹⁾.

Anders könnte Bis(dichlorboryl)methan, $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ ⁸⁹⁾, als bifunktionelles System, gemäß Gl. (4.15) mit zwei Molen des Aminoimino-borans 5 zum doppelten Haloborierungsprodukt 75 führen. Alternativ dazu könnte sich aber auch ein cyclisches 1:1 Addukt nach Gl. (4.16) bilden.

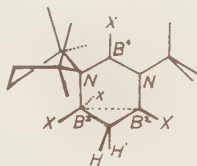


Die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 führt beim Zutropfen der Amino-imino-boran-Lösung bei -40°C und Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels spezifisch zu der cyclischen Verbindung 76. Diese ist in Hexan schwerlöslich.

4.6.6.1 Spektroskopische Charakterisierung

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt drei Signale auf, wobei eines mit $\delta^{11}\text{B}$: 6.9 ppm tetrakoordiniertes Bor anzeigt. Für die Verbindung 75 wären lediglich zwei ^{11}B -NMR-Signale, im Bereich des dreifachkoordinierten Bors, zu erwarten. Damit ist die Konstitution von 76 belegt.

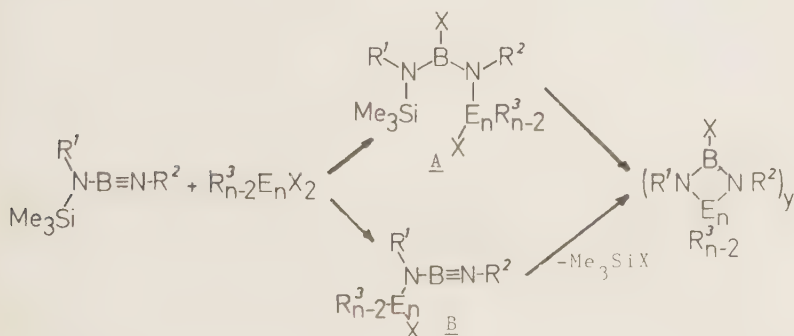
Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für C2/6 und C3/5 Signalkoppleungen und insgesamt 4 Signale für die tmp-Methyl-Kohlenstoffe. Auch diese Daten sind nur mit der Konstitution 76 vereinbar. Jedes der quarternären Kohlenstoff-Atome C2/6 muß zwei chemisch verschiedene Methylgruppen tragen und wird somit chiral. Induziert wird die Chiralität durch den, wie ein Molekülmodell zeigt nicht planaren Addukt-Sechsring, wodurch dann eine mögliche Spiegelebene wegfällt.



Typisch für die Additionsreaktionen mit intramolekularer Adduktbildung unter Einbeziehung des Elektronenpaares am tmp-Stickstoff, ist die in diesem Strukturfragment auftretende Tieffeldverschiebung der quarternären Kohlenstoff-Atome C2/6 und die verglichen mit tmpH deutliche Hochfeldverschiebung von C3. Beide Kriterien werden von 76 erfüllt. Der quarternäre Kohlenstoff der N^tBu-Gruppe zeigt, diborylsubstituiert, ebenfalls eine Entschirmung des Signals.

4.6.7 Reaktionen mit (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)(tert.-butyl-imino)boran

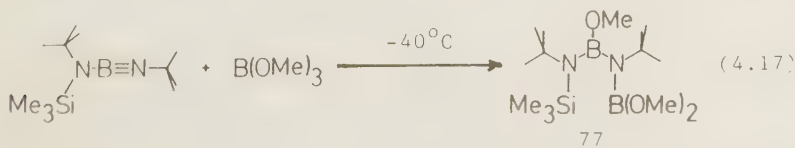
Die Chemie des $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5, ist durch seine BN-Mehrfachbindung charakterisiert, die vor allem Additionsreaktionen erlaubt. Im Gegensatz dazu ist eine variantenreichere Chemie bei dem Amino-imino-boran $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ zu erwarten, da die SiN-Bindung ebenfalls reaktiv ist. Nach einer Addition sind in diesem Fall auch Eliminierungsreaktionen zu erwarten, wodurch, wie unten dargestellt, Heterocyclen dargestellt werden könnten.



Dabei ist die Frage zu klären, ob letztlich der Heterocyclus über die Zwischenstufe A oder B entsteht, mit anderen Worten, das primär-Addukt abgefangen und eindeutig charakterisiert werden kann.

4.6.7.1 Methoxyborierung

Borsäuretrimethylester, B(OMe)_3 reagiert bereits bei -40°C rasch mit dem gasphasenthermisch erzeugten $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 7.

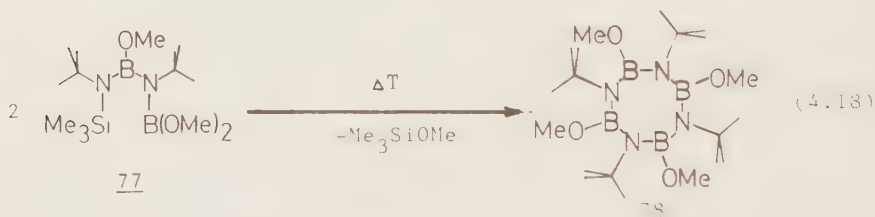


^{11}B - und ^1H -NMR-Daten zeigen eindeutig, daß die Reaktion über die BN-Mehrfachbindung im Sinne von Gl. (4.17) stattgefunden haben muß, da zum einen $\delta^{11}\text{B}$ mit 26.4 und 24.8 typisch für N_2BO - bzw. NBO_2 -Strukturelemente ist, zum anderen sich die Trimethylsilyl-Gruppe noch im Molekül befindet.

Im IR-Spektrum von 77 fehlt $\nu_{\text{B}\equiv\text{N}}$.

4.6.7.2 Thermolyse von $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB(OMe)N(B(OMe)}_2)^t\text{Bu}$ 77

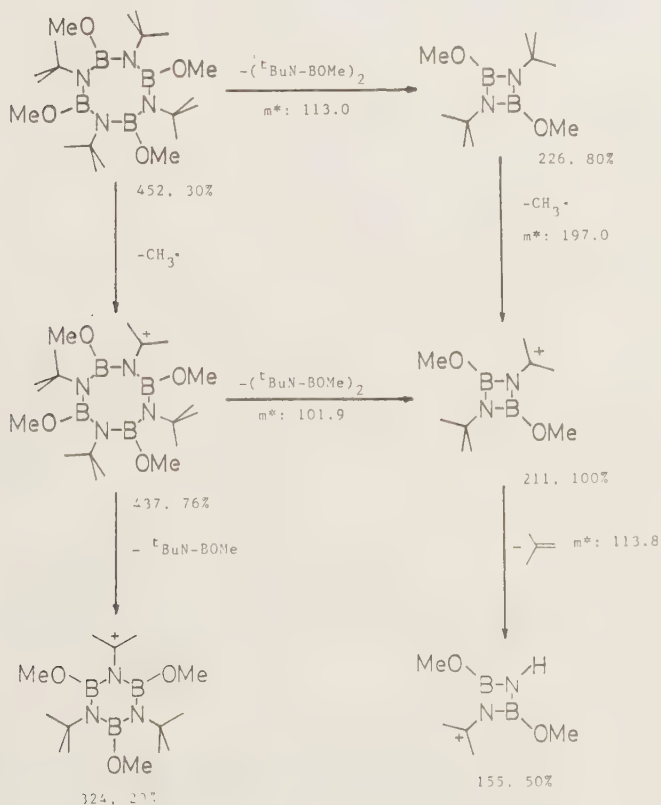
Das Additionsprodukt 77 ist thermisch instabil. Nach 2d Erhitzen in Xylol auf 140°C , bei dem Me_3SiOMe kontinuierlich abdestilliert wird, fällt das Borazocin-Derivat 78 gemäß Gl. (4.18) an.



Die spektroskopischen Daten von 78 sind in Tabelle 10 aufgeführt. Das ^{11}B -NMR-Signal von 78 liegt mit 26.5 ppm im Bereich eines N_2BO -Strukturelements. Läge ein Diazadiboretidin vor, so sollte $\delta^{11}\text{B}$ bei höheren Frequenzen auftreten. Im Protonen-NMR ist das Signal der tert.-Butyl-Gruppe mit 1.43 ppm bemerkenswert stark entschirmt, auch dies ist ein Hinweis auf die Borazocin-Struktur.

Daß bei der Thermolyse kein Diazadiboretidin, sondern ein Borazocin-Derivat entsteht, geht eindeutig aus dem Massenspektrum hervor. Es zeigt mit 30% ein recht intensives Molekül-Ion, das leicht in das Molekül-Ion des Diazadiboretidins zerfällt. Dies wird durch ein metastabiles Ion belegt. M^+ zerfällt ferner unter CH_3 -Abspaltung. Ihr folgt, die durch ein metastabiles Signal belegte Abspaltung von $(^t\text{BuN-BOMe})_2$. Aus diesem Bruchstück, das den Basispeak darstellt, erfolgt daraufhin Iso-butenabspaltung.

Schema 8 Zerfall von 1.3.5.7-Tetra-tert.-butyl-2.4.6.8-tetramethoxy-1.3.5.7.2.4.6.8-tetraazatetraborazocin, 78.
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B).



4.6.7.3 Addition von Arsentrichlorid

Arsentrichlorid reagiert bei -60°C mit ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ 7, gemäß Gl. (4.19) unter Addition zu 79. Diese Reaktion ist mit der Chloroarsenierung von $\text{tmp}-\text{B}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ vergleichbar ⁶²). Im Gegensatz dazu zersetzt sich 79 aber bei RT rasch und unspezifisch.



Die vorgeschlagene Konstitution wird durch die NMR-Daten bestätigt. Das Bor-Atom in 79 ist mit $\delta^{11}\text{B}$: 34.1 im Vergleich zu anderen Bis(amino)chlorboranen etwas entschirmt. Ähnliche ^{11}B -chemische Verschiebungen werden auch für $\text{tmp}-\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{As}{}^t\text{Bu}_2$ 55 und $\text{tmp}-\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{AsCl}_2){}^t\text{Bu}$ ⁶²) gemessen. Wiederum ließe sich mit sterischen Gegebenheiten, also einer nicht optimalen BN- π -Überlappung argumentieren, aber auch Akzeptoreigenschaften der AsCl_2 -Gruppe können einen gewissen Beitrag leisten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt der quarternäre Kohlenstoff der $\text{N}{}^t\text{BuAsCl}_2$ -Gruppierung, ähnlich wie im $\text{tmp}-\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{AsCl}_2){}^t\text{Bu}$ eine starke Entschirmung. Eine vergleichbare Entschirmung zeigt diese Gruppierung auch im Protonen-NMR-Spektrum.

Die beiden beschriebenen Umsetzungen sind bisher die einzigen Untersuchungen des Eingangs skizzierten Additions-Eliminierungstyps an Amino-imino-boranen. Da ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}{}^t\text{Bu}$ 7, im Gegensatz zu ${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ 41, vergleichsweise schwierig zugänglich ist, bietet sich letzteres als geeignetes System für ein eingehenderes Studium dieser funktionellen Amino-imino-borane an.

Tabelle 10 ^{11}B - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Amino-imino-boran
Umsetzungen.

(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Sonstige
	35.5 (290)	54.0 C1 49.3 C3 32.3 C2 34.5 C4	1.30 $^t\text{Bu}_2\text{N-}$ 1.37 ^tBu	
	27.1 (455)	51.4 51.2 C2,6 53.2 C9 39.6 39.3 C3,5 31.9 C10 18.7 C4 2.5 2.3 C11 32.0 31.6 C7,8 31.5 30.6	1.33 1.19 tmp 1.39 ^tBu 0.33 0.26 Me_3Si	
	33.4 (200)	54.2 C2,6 47.0 C11 37.9 C3,5 44.0 16.3 C4 26.7 33.7 C7,8 21.5 54.1 C9 33.2 C10	1.50 tmp 1.39 tmp 1.20 ^tPr	
	32.0 (285)	56.5 C2,6,13 55.3 C9 38.2 C3,5 32.5 C10 17.7 C4 33.2 C11 31.1 C7,8 7.5 C12 38.0	1.65 tmp 1.33 tmp 1.55 ^tBu 1.44 ^tBu 0.52 Me_3Si	
	6.9 35.5 47.2	58.7 58.8 31.8 C7,8 64.5 32.3 32.8 36.4 C3,5 57.1 C9 37.3 31.4 C10 14.3 C4 19.1 C11		
	26.4 B1 24.8 B2*	52.7 51.3 C1,2 51.7 C5,6 33.2 31.1 C3,4 4.4 C7	3.48 B(OMe)2 3.45 B(OMe) 1.36 1.27 ^tBu 0.27 Me_3Si	
	26.5 (290)	52.4 51.4 C1,3 30.9 C2	1.43 ^tBu 3.57 B(OMe)	
	34.1 (215)	56.2 C1 4.1 C5 63.9 C2 31.9 32.6 C3,4	1.75 ^tBu , H31 1.18 ^tBu 0.18 Me_3Si	
	27.5 (430)	65.5 C2,6 60.1 C9 38.6 C3,5 52.2 52.6 C11,12 17.3 C4 48.2 54.1 C13,14 33.7 C7,8 30.6 30.7 C10	1.36 tmp 1.35 ^tBu 1.32 Me 1.25 3.07 -CH2 2.91	$\delta^{27}\text{Al}$: 102.2 (18) $\delta^{31}\text{P}$: 120.1 (38)

5 Synthese von funktionalisierten Amino-halogen-phosphino-boranen und Versuch der Synthese eines Aminoboraphosphens

Auf dem Gebiet der Molekülverbindungen des Bors wurden, wie in vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit beschrieben, in den letzten Jahren eine Reihe von Verbindungen synthetisiert, bei denen das Bor-Atom eine Mehrfachbindung zum Stickstoff bzw. Kohlenstoff ausbildet. Diese Borverbindungen der Koordinationszahl 2 sind koordinativ ungesättigt und thermodynamisch bezüglich ihrer Oligomerisierung instabil. Sie verletzen zwar nicht die Doppelbindungsregel¹⁰⁹⁾, weisen aber infolge ihres ungesättigten Charakters hohe Reaktivität auf.

Mit dem Ersatz des Stickstoffes in den Iminoboranen durch den elementhomologen Phosphor, gelangt man zu den noch unbekannten Boraphosphenen $R-B=P-R'$, einem System mit BP-Doppelbindung.

Bereits Verbindungen $R_2B-PR'_2$, die eine BP-Einfachbindung zum dreifach koordinierten Bor enthalten sind in der Literatur nur vereinzelt beschrieben¹¹⁰⁾ und neigen, insbesondere bei sterisch nicht anspruchsvollen Resten zur Oligomerisierung^{55, 111)}.

Monomere Phosphinoborane tragen in den bisher bekannten Beispielen einen Aminosubstituenten, der eine Oligomerisierung sterisch und elektronisch vereitelt und das Bild durch die Dominanz in der Rückbindung verfälscht.

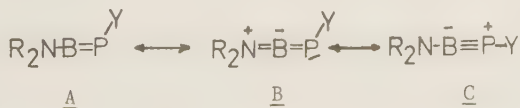
Erst in jüngster Zeit wurde mit der Struktur des monomeren Mes_2B-PPh_2 ein System bekannt, bei dem mit einer BP-Bindungslänge von 1.86 Å P. POWER einen gewissen π -Anteil dieser Bindung vermuten läßt¹¹²⁾. Die Evidenz hierfür ist für das Anion $Mes_2B-PPh)^-$ überzeugender. Es enthält mit 1.83 Å die bisher kürzeste BP-Bindung und ferner ein trigonal-planares P-Atom. Die Grundzustandsstruktur des Anions ist daher mit einem hohen Anteil der mesomeren Grenzform B zu beschreiben¹¹³⁾.



Diese bis zu diesem Zeitpunkt beschriebenen Verbindungen mit Bor-Phosphor- π -Wechselwirkung besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal immer ein dreifach koordiniertes Bor-Atom. Eine 'echte' Bor-Phosphor-Doppelbindung setzt jedoch ein Strukturelement $X-B=P-Y$, mit zweifach koordiniertem Bor-Atom, formal mit Elektronensextett voraus, wobei eine weitere elektronische und sterische Absättigung und damit Stabilisierung, von den beiden Substituenten X und Y übernommen werden könnte.

Aufbauend aus den in vorangegangenen Kapitel beschriebenen Erfahrungen, war es ein Teilziel dieser Arbeit, eine Verbindung mit zweifach koordiniertem Bor-Atom und Bor-Phosphor-Doppelbindung darzustellen und nachzuweisen; wenn möglich zu isolieren. Desweiteren sollte das BP-Mehrfachbindungssystem als Synthesebaustein für neuartige Bor-Phosphor-Heterocyclen dienen.

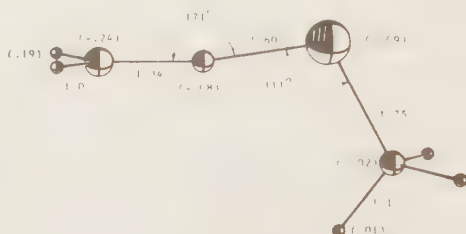
Im Bereich der niederkoordinierten Molekülverbindungen des Bors haben sich zur kinetischen Stabilisierung dieser reaktiven Moleküle, sperrige, sekundäre Amine gut bewährt (6, 19, 114). Es schien deshalb auch für die hier skizzierte Problemstellung zweckmäßig, mit diesen, sterisch anspruchsvollen Aminogruppen als Substituenten X am Bor zu operieren und sowohl dessen elektronische Absättigung, als auch eine gute sterische Abschirmung anzustreben. Das Amino-boraphosphen könnte sich dann als Hetero-Allen in der All-Oktett-Grenzformel B stabilisieren.



Theoretische Berechnungen, auch am Grundkörper $HB=PH$ sind nicht bekannt, sodaß MNDO-Berechnungen die Frage der Topologie, Konformation und Stabilität klären sollten.

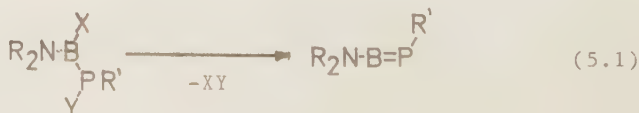
In Abbildung 36 wird das Ergebnis der MNDO-Rechnung am Molekül $H_2N-B=P-CH_3$ dargestellt.

Abb. 36 Berechnete Struktur für $\text{H}_2\text{N}-\text{B}=\text{P}-\text{CH}_3$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.



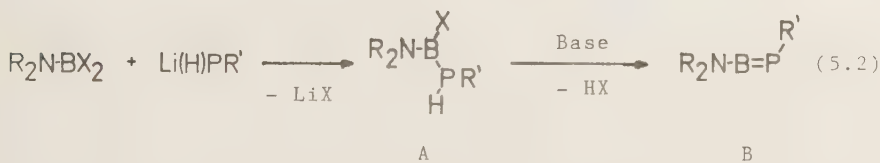
Verglichen mit den isoelektronischen Amino-imino-boranen ergeben sich deutliche Unterschiede. Das N-B-P-C-Gerüst ist nicht mehr linear. Neben der erwarteten Abwinkelung am Phosphor findet man am Bor-Atom einen N-B-P-Winkel von 171° , sodaß die NH_2 -Gruppe und die Methyl-Gruppe am Phosphor trans zueinander stehen. Der BN-Abstand zum Aminosubstituent ist mit 1.34 Å kurz. Gleiches gilt auch für den BP-Abstand mit 1.6 Å , da aus den Kovalenzradien eine Bindungslänge von 1.78 Å abgeschätzt wird ¹¹⁵). Trotz dieser Unterschiede für die BP-Bindungslänge ergibt sich hieraus die entscheidende Konsequenz, daß nur räumlich sehr anspruchsvolle Gruppen an N und P in der Lage sein sollten, das Monomere, gegenüber dem um 90 kcal/mol stabileren Dimeren, kinetisch zu stabilisieren.

Ein naheliegender Syntheseweg für die Erzeugung eines Amino-boraphosphens $\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{P}-\text{R}'$ mit einem sp -hybridisierten Bor-Atom und trigonal-planarem Phosphor, besteht in der 1.2 Eliminierung eines geeigneten Moleküls XY aus entsprechenden Aminophosphino-boranen nach (5.1).



Von der Vielzahl möglicher Gruppen XY (z.B. Halogenwasserstoff, Halogensilane etc.) wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Kombinationen mit X: Halogen und Y: Wasserstoff, in Anlehnung, der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten baseninduzierten HX-Abspaltung zur Darstellung von Amino-imino-boranen und Amino-methylen-boranen (19, 8, 114), untersucht.

Unter Berücksichtigung der MNDO-Ergebnisse, wurde auf der Seite der Amino-Gruppe nur die sperrigen Substituenten tragenden Aminoborane tmp-BX_2 und $\text{}^t\text{Bu}_2\text{N-BX}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) eingesetzt. In einer Transmetallierungsreaktion sollten hieraus mit primären Phosphiden die Aminohalogenphosphino-borane A darstellbar sein (64).

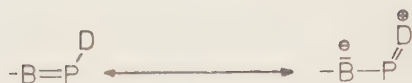


Metallierung von A am Phosphor, sollte eine Salz-Eliminierung zu B ermöglichen.

Im Zusammenhang mit dieser Problemstellung gelangt man bei der Frage, nach dem am besten geeigneten Phosphan-Substituenten in ein Dilemma:

- Zum einen kann nur ein sterisch sehr anspruchsvoller Substituent, das koordinativ ungesättigte System kinetisch stabilisieren.
- Zum anderen muß der Phosphanwasserstoff in A für die Metallierung noch so leicht zugänglich sein, daß eine Salz-Eliminierung nachfolgen kann.

Abgesehen davon darf der Substituent R nicht selbst zur unmittelbaren Reaktion mit dem Doppelbindungssystem bzw. dem Bor-Atom, in intra- oder intermolekularer Reaktion befähigt sein. Dies bedeutet eine Einschränkung, insbesondere, wenn man an Donorreste denkt, die, die Ladungsdichte am Phosphor und damit auch am Bor-Atom erhöhen können.



Aus diesen Gründen wurden für die Untersuchungen die 3-Ethylpropyl-, die Bis(trimethylsilyl)methyl-, die 2.4.6-Triisopropyl-phenyl- sowie die 2.4.6-Tri-tert.-butylphenyl-Gruppe ausgewählt. Mit diesen Gruppen läßt sich eine hinreichende Abschirmung des Phosphors erwarten.

5.1 Synthese und Charakterisierung von Amino-halogen-phosphino-boranen und Diphosphadiboretanen

Die, für den Aufbau von BN-Bindungen hervorragend geeigneten Transmetallierungen sollten problemlos auf die Synthese elementhomologer BP-Verbindungen übertragbar sein ⁽⁶⁴⁾.

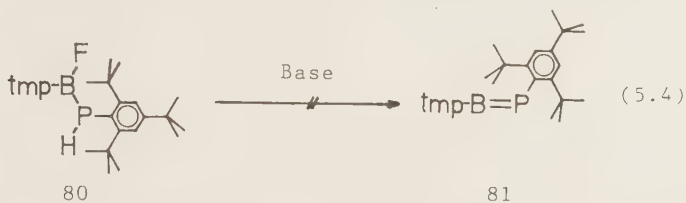
Die angestrebte Synthese sperriger, primärer Phosphane über die Grignard-Verbindungen, zu den Dihalogenorganyl-phosphanen und deren anschließender Reduktion zu den Phosphanen ist nach Standardmethoden durchführbar ⁽⁶⁴⁾.

5.1.1 Umsetzung von tmp-BCl₂ mit LiP(H)-C₆H₂^tBu₃

Die Kombination des 'Supermesitylphosphid'-Anions mit tmp-BF₂, sollte zu einen, mit sperrigen Resten substituierten Amino-fluorophosphino-boran führen, das mit den entsprechenden funktionellen Gruppen substituiert, wie Eingangs erwähnt, sowohl den elektronischen (Amino-Gruppe am Bor), als auch den kinetischen Erfordernissen gerecht wird.



Wie in Gl. (5.3) dargestellt, erhält man das Amino-phosphino-boran 80, ohne Nebenprodukte, in zitronengelben Kristallen, deren spektroskopischen Daten in Tabelle 11 zu finden sind.



Eine Deydrohalogenierung von 80 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ bzw. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu 81 ließ sich weder bei RT, noch in siedendem Toluol durchführen; anhand der ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten wird 80 von diesen Amiden nicht angegriffen.

Aus der Tatsache, daß aus 80 keine HF-Abspaltung möglich ist, ergeben sich einige Fragen, die experimentell überprüft werden mußten:

- Ist die B-X-Bindungsstärke ein entscheidendes Kriterium, damit eine Salz-Eliminierung stattfindet?
- Ist der räumliche Anspruch des Phosphan-Substituenten in 80 so groß, daß die Amidbasen nicht mehr in der Lage sind, den Phosphanwasserstoff zu deprotonieren?

Um Frage a) zu beantworten, wurde anstelle von tmp-BF_2 die Verbindung tmp-BCl_2 eingesetzt.

In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Hexan; aber auch in Toluol unter Rückfluß, findet zwischen tmp-BCl_2 und $\text{LiP}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3$ keine Umsetzung zum Amino-chloro-phosphino-boran statt. Das Ausbleiben der Substitution dürfte sterische Gründe haben.

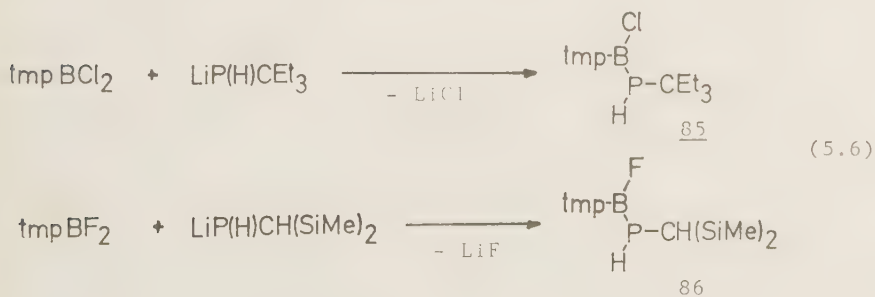
Um die Frage der B-X-Bindungsstärke dennoch zu klären wurde der 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenylrest gegen den weniger sperrigen 2.4.6-Triisopropyl-phenyl-Substituenten am Phosphor ausgetauscht. Mit $^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PH}^-$ setzt sich sowohl tmp-BF_2 , als auch tmp-BCl_2 zu den Amino-halogen-phosphino-boranen 82 bzw. 83 um, die als hellgelbe, kristalline Pulver, in hohen Ausbeuten anfallen.

Somit folgt, daß eine Dehydrohalogenierung von $\text{tmpB(F)P(H)C}_6\text{H}_2\text{-}^t\text{Bu}_3$ 80, mit den angeführten Basen aus sterischen Gründen unterbleibt. Das monomere Amino-boraphosphen konnte in keinem der Dehydrohalogenierungsversuche NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; es stabilisiert sich momentan unter Dimerisation zum thermodynamisch stabilen Diphosphadiboretan.

5.1.2 Variation des Phosphansubstituenten

Die Variationsmöglichkeit im Bereich der Phosphansubstituenten sind unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Ergebnisse stark eingeschränkt. Geeignete Kandidaten schienen das 1.1-Diethylpropylphosphan und das Bis(trimethylsilyl)phosphino-methan zu sein.

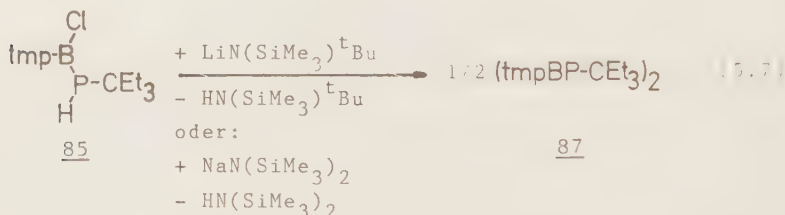
P-Lithio-(1.1-diethylpropyl)phosphan setzt sich nach Gl. (5.6) mit tmp-BCl_2 zum Monosubstitutionsprodukt 85 um. Im Falle des P-Lithio-bis(trimethylsilyl)phosphino)methans erhält man nur noch mit tmp-BF_2 das $\text{tmpB(F)P(H)CH(SiMe}_3)_2$ 86, während mit tmp-BCl_2 keine Reaktion mehr stattfindet.



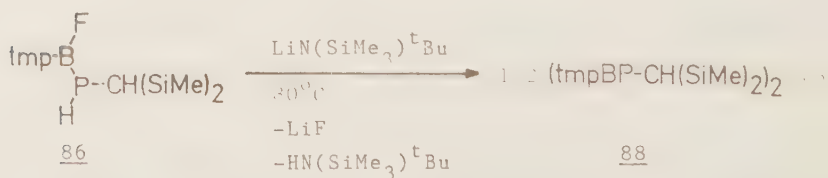
$\text{NaN(SiMe}_3)_2$ und $\text{LiN(SiMe}_3)^t\text{Bu}$ bewirken bei RT die Dehydrohalogenierung von tmpB(Cl)P(H)CEt_3 85. Dabei ist die HCl-Abspaltung aus 85 mit $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ bereits nach 2 Tagen quantitativ, während $\text{LiN(SiMe}_3)^t\text{Bu}$ dazu 4 Tage benötigt. Die größere Gitterenergie des LiCl scheint nicht auszureichen ¹¹⁷⁾, um die verringerte Reaktivität des Lithiumamids ¹¹⁸⁾ zu kompensieren.

Für genauere Aussagen, dieses qualitativen Ergebnisses, wäre allerdings eine exaktere Kenntnis der Bindungsenergien aller bei der Reaktion gebrochenen und neu gebildeten Bindungen notwendig.

Nach Gl. (5.7) wird das Diphosphadiboretan 87 erhalten. Auch in verdünnter Reaktionslösung, ist im Zuge der Reaktion, kein monomeres Amino-boraphosphen ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar.



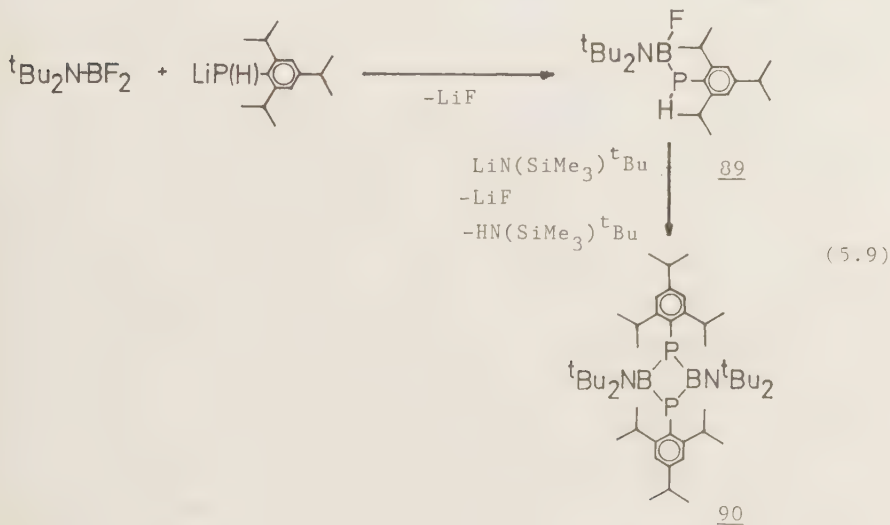
Die LiF-Eliminierung aus $\text{tmpB}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 86 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ erfordert 4 Tage Erhitzen unter Rückfluß in Benzol. Auch in diesem Falle erhält man nur das Diphosphadiboretan.



5.1.3 Variation des Aminosubstituenten

Aus den Ergebnissen folgt, daß man, um ein monomeres Bora-phosphen zu erzeugen, am Phosphor einen sperrigen Substituenten beläßt, der noch die Metallierung des Phosphanwasserstoffs erlaubt, aber auf der Seite des Aminosubstituenten die Raumerfüllung erhöht. Deshalb wurde die tmp-Gruppe gegen den Di-tert.-butylamino-Rest ersetzt ¹²³⁾.

Di-tert.-butylamino-difluorboran reagiert mit P-Lithio-2.4.6-triisopropylphenylphosphan zum Monosubstitutionsprodukt 89, während $t\text{Bu}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ nicht in das entsprechende Phosphino-boran überführt werden konnte.



Mit $\text{LiN(SiMe}_3\text{)}^t\text{Bu}$ als Base ist die Dehydrohalogenierung von $t\text{Bu}_2\text{N}-\text{B(F)P(H)C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3$ 89, in 24 h vollständig. Wiederum entsteht aber nur das dimere Diphosphadiboretan 90.

Gleichzeitig, mit den hier beschriebenen Ergebnissen berichteten COWLEY und Mitarbeiter die Strukturen der Dimeren $(\text{tmp-BP-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$ ¹¹⁹⁾ und $(\text{tmp-BP-C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3)_2$ ¹²⁰⁾. Auch diese sperrigen Substituenten sind also offenbar nicht in der Lage, ein monomeres Boraphosphen vor dessen thermodynamisch stabileren Dimeren zu bevorzugen.

Das H-B=P-H-Modellsystem, das von COWLEY et al. ¹²⁰⁾ nach der 6-31G-Methode berechnet wurde, besitzt am Bor-Atom einen Winkel von 175° ; mit 95° ist der HPB-Winkel relativ klein. Der BP-Doppelbindungsabstand wurde zu $1.65 \text{ \AA}$ berechnet und zeigt gute Übereinstimmung mit dem oben diskutierten $\text{H}_2\text{N}-\text{B}=\text{P}-\text{CH}_3$ -Modellsystem.

5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Amino-halogen-phosphino-borane, sowie der Diphosphadiboretane sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengefaßt.

5.2.1 ^{11}B -NMR-Daten

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Amino-halogen-phosphino-borane findet man nur Signale für die monomeren Verbindungen. Für die Chlorverbindungen liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte zwischen 46.1 und 45.4, während die Fluorverbindungen, erwartungsgemäß besser abgeschirmte Bor-Kerne zwischen 37.9 und 36.5 ppm enthalten. Die chemischen Verschiebungen, zeigen kaum Unterschiede zu sperrigen Amino-halogen-organyl-boranen, mit vergleichbaren Halogenen ¹¹⁴). Im Vergleich mit deutlich weniger räumlich beanspruchten Amino-phosphino-boranen (z.B. $\text{Et}_2\text{N-B(Cl)PET}_2$ $\delta^{11}\text{B}$: 40.4), bewirken die sperrigen Substituenten einen geringen Abschirmungsverlust.

Die ^{11}B -NMR-Signale besitzen aufgrund der beträchtlichen Molekülgröße Linienbreiten zwischen 400 und 600 Hz, sodaß weder Kopplungen zum Fluor, noch zum Phosphor beobachtet werden. Typische $^1\text{J(BF)}$ -Kopplungen liegen zwischen 70 und 100 Hz ⁴²) und damit deutlich unter der Linienbreite des Resonanzsignals. Für die aus den ^{11}B -Spektren nicht zu entnehmende BP-Kopplung läßt sich näherungsweise ein oberer Grenzwert für die Kopplungskonstante abschätzen ⁵⁶).

$$J(\text{PB}) = \sqrt{0.2 \cdot h_{1/2}^{11\text{B}} \cdot \Delta\nu^{31\text{P}}}$$

Damit sollte $^1\text{J(BP)}$ zwischen 60 und 80 Hz betragen.

Der Ringschluß zu Diphosphadiboretanen ist mit einer Entschirmung des ^{11}B -Kerns, im Vergleich zu dem Amino-halogen-phosphino-boranen verbunden. Dabei zeigen die am Phosphor arylsubstituierten Vierringe $\delta^{11}\text{B}$ -Werte um 55 ppm, während bei Alkylsubstitution die Signale bei 60 ppm liegen. Im Vergleich zu den Amino-halogen-phosphino-boranen haben sich die Linienbreiten nochmals, bis auf 650 Hz vergrößert.

5.2.2 ^{31}P -NMR-Daten

Im Vergleich mit den entsprechenden primären Phosphanen bewirkt der Ersatz von H gegen die $\text{R}_2\text{NB(X)}$ -Gruppe einen Abschirmungsverlust des ^{31}P -Kerns. Für X: Cl in den Aminohalogen-phosphino-boranen beträgt die Entschirmung zwischen 20 und 30 ppm; für X=F jedoch nur maximal 12 ppm. Grund dafür dürfte die bessere elektronische Abschirmung des Bor-Kerns in den Fluor-Derivaten sein. Die PH-Kopplung in $\text{R}_2\text{N-B(X)P(H)R}'$ -Verbindungen ist im Vergleich zu den Phosphanen etwas größer. Das ^{31}P -NMR-Signal ist wegen des rasch relaxierenden Bor-Quadrupol-Kerns erheblich verbreitert; eine BP-Kopplung ist nicht erkennbar.

In den Diphosphadiboretanen liegt das ^{31}P -NMR-Signal, verglichen mit den primären Phosphanen um ungefähr 80 ppm bei höherem Feld. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte sind typisch für λ^3 -Phosphane, während man für ein monomeres Aminoboraphosphen $\text{R}_2\text{N-B=P-R}'$, eine ^{31}P -Verschiebung bei wesentlich tieferem Feld, in Analogie zu den isoelektronischen Phosphaethenen zu erwarten hätte¹²¹⁾. Die BN-CC-Analogie zeigt sich auch beim Vergleich der Diphosphadiboretane mit den entsprechenden Phosphanen. Die beobachtete durchschnittliche Entschirmung, ist mit derjenigen vergleichbar, die dem Übergang $\text{R-PH}_2 \longrightarrow \text{R-PMe}_2$ entspricht.

5.2.3 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der tmp-Gruppe in $\text{tmpB(X)P(H)R}'$ werden in den Chlor-Verbindungen stärker entschirmt als in den Fluor-Verbindungen, d.h. analog zu $\delta^{31}\text{P}$, (X=Cl: C2,6 57.1-57.3; C4 14.5-14.7/ X=F: C2,6 54.4; C4 15.4-15.8), der Phosphansubstituent zeigt hingegen keinen Einfluß. Alle ^{13}C -NMR-Spektren sind nach 1. Ordnung auswertbar und entsprechen den Strukturvorschlägen. Gleiches gilt für die Protonen-Spektren, bei denen der Phosphanwasserstoff in allen Fällen gut erkennbar ist.

Tabelle 11 ^{11}B - ^{31}P - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Aminohalogenphosphino-borane.

(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

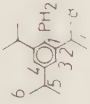
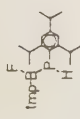
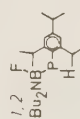
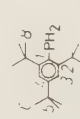
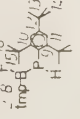
	^{11}B	^{31}P	^{13}C	^1H	Kopplungen
$2\text{-}^1\text{P}^1\text{H}_2$		80,2 a)	26,2 C1 a) 3,7 C2 b)	1,15 d) 2,80 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 185 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 12,2 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 8,0 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 12,0 Hz
$2\text{-}^8\text{tmpB}(\text{Cl})(\text{PHt})^{\text{10}}_9$	45,9 a) (195)	-52,6 b) (130)	57,1 C1,6 33,4 C10 c) 35,7 C3,5 31,0 C9 d) 32,0 C7,8 14,5 C4	1,40 tmp 1,38 tBu e) 3,37 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 68 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 220 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10,3 Hz d) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 48,3 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11,5 Hz
$3\text{-}^2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^1\text{PH}_2$		-109,1 a)	57,0 C1 b) 31,7 C2 c) 8,8 C3 d)	0,77 CH ₃ 1,37 CH ₂ 2,52 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 188 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 9,5 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 9,9 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7,7 Hz
$2\text{-}^8\text{tmpB}^{\text{9}}(\text{Cl})^{\text{10}}_9\text{P}^{\text{11}}\text{H}-\text{CEt}_3$	46,1 a) (325)	-88,2 b) (65)	57,1 C2,6 43,2 C9 c) 35,9 C3,5 30,2 C10 d) 14,7 C4 8,9 C11 e) 31,8 C7,8	1,41 tmp 1,48 0,93 CH ₃ 1,66 CH ₂ 2,83 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 60 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 230 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 11,2 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10,3 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 8,6 Hz
		-158,6 a)	121,7 C1 b) 34,6 C5 15,2 C2 c) 28,8 C6 121,1 C3 31,1 C7 14,9 C4 74,1 C8	7,03 Phenyl 2,79 iPr para 1,22 3,42 iPr ortho 1,19 3,79 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 202 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 57,2 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10,0 Hz
$2\text{-}^8\text{tmpB}^{\text{15}}(\text{Cl})^{\text{16}}_9\text{P}^{\text{11}}\text{H}-\text{CEt}_3$	45,4 a) (550)	-128,7 b) (45)	57,3 C2,6 121,7 C9 c) 35,9 C3,5 152,2 C10 d) 14,7 C4 121,1 C11 31,8 C7,8 148,9 C12 34,6 C13 33,1 C15 23,8 C14 74,1 C16	7,10 Phenyl 1,49 tmp 1,45 2,60 iPr para 1,20 1,84 iPr ortho 1,35 3,96 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 62 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 238 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 57,2 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10,0 Hz

Tabelle 11 (Fortsetzung) ^{11}B - ^{31}P - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten
der Aminohalogen-phosphino-borane.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

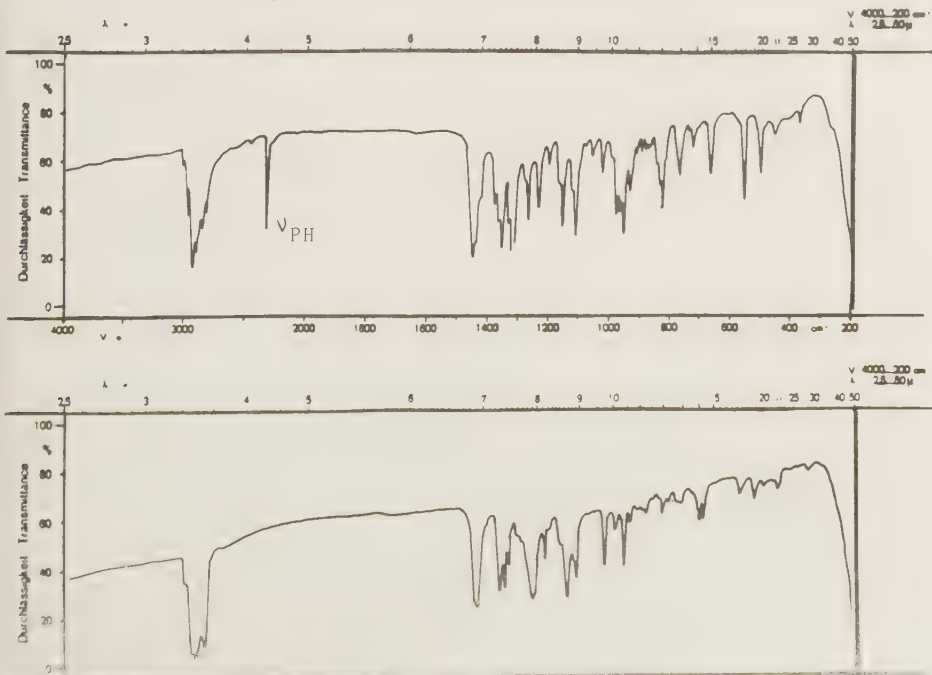
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
	37.4 a) (520)	-149.5 b) (60)	54.4 C2,6 121.1 C9 c) 37.6 C3,5 154.3 C10 d) 15.4 C4 121.2 C11 30.1 C7,8 149.1 C12 34.3 C13 33.7 C15 24.1 C14 24.3 C16	7.33 Phenyl 1.58 <i>tmp</i> 1.52 2.95 ^1Pr 1.39 <i>para</i> 4.17 $^1\text{Pr}_{ortho}$ 1.55 4.11 PH e)	a) $^1\text{J}^{13}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 72 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 230 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 57.1 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10.3 Hz e) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 14.0 Hz
	37.9 a) (600)	-144.3 b) (65)	56.4 C1 121.1 c) 34.1 C2 153.2 d) 141.3 C5 148.9 C6 33.9 C7 33.6 C9 24.2 C8 24.4 C10	7.30 Phenyl 1.53 $^1\text{Bu}_2\text{N}$ 2.93 ^1Pr 1.44 <i>para</i> 4.17 $^1\text{Pr}_{ortho}$ 1.55 4.20 PH e)	a) $^1\text{J}^{13}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 81 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 226 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 41.0 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10.3 Hz e) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 14.0 Hz
		-129.3 a)	119.5 C1 b) 154.2 C2 c) 122.1 C3 149.1 C4 33.0 C8	7.30 Phenyl 1.31 $^1\text{Bu}_2\text{N}$ 1.57 $^1\text{Bu}_{ortho}$ 4.12 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 209 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 26.0 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.2 Hz
	36.5 a) (400)	-117.0 b) (80)	54.5 C2,6 122.0 C11 55.1 C3,5 148.9 C12 15.8 C4 38.4 C13 32.6 C7,8 33.4 C14 119.7 C9 38.9 C15 154.8 C10 31.5 C16	7.62 Phenyl 1.34 <i>tmp</i> 1.31 $^1\text{Bu}_{para}$ 1.57 $^1\text{Bu}_{ortho}$ 4.84 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 75 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 233 Hz
		-147.2 a)	-0.01 C1 b) -3.2 C2 c)	0.05 Me, Si d) 0.04 CH 2.75 PH e)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 189 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 4.0 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 28.6 Hz d) $^4\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 0.8 Hz e) $^3\text{J}^{11}\text{H}$: 7.6 Hz
	37.7 a) (400)	-142.1 b)	54.4 C2,6 0.6 C9 c) 39.1 C3,5 -1.5 C10 d) 15.6 C4 33.4 C7,8 31.5	1.35 <i>tmp</i> 0.19 Me, Si 2.77 PH e)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}_{\text{ber}}$: 72 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$: 209 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.0 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.4 Hz e) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 31.0 Hz f) $^3\text{J}^{19}\text{F}^{11}\text{B}$: 3.2 Hz g) $^1\text{J}^{11}\text{H}$: 7.5 Hz

Bei den Diphosphadiboretanen liegen die ^{13}C -Verschiebungen für C2,6 des tmp-Substituenten im Vergleich mit tmpB(X)P(H)R' etwas Hochfeld, während C3,5 leicht entschirmt werden. Deutlich entschirmt sind bei den aliphatischen Phosphan-Substituenten die direkt an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome, die außerdem eine triplettartige Signalstruktur besitzen, zurückzuführen auf das AA'X-Spinsystem der Diphosphadiboretane; deren ^1H -NMR-Spektren den postulierten Strukturen entsprechen.

5.2.4 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Amino-halogen-phosphino-borane weisen die PH-Schwingung zwischen 2340 und 2400 cm^{-1} auf; eine Abhängigkeit vom Halogen (X=F, Cl) ist nicht erkennbar. Beim Übergang zu den Diphosphadiboretanen verändert sich das IR-Spektrum, wie für 85 und 87 in Abb. 37 und 38, explizit dargestellt; erheblich.

Abb. 37 und 38 IR-Spektren von tmpB(Cl)P(H)CET₃ 85 und (tmp-BP-CET₃)₂ 87 (in Nujol- bzw. Hostaflon-suspension)

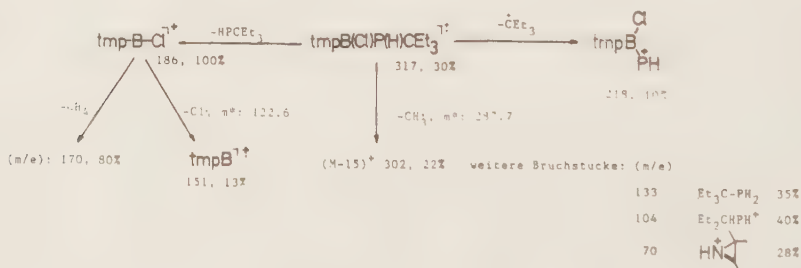


5.3 Massenspektren

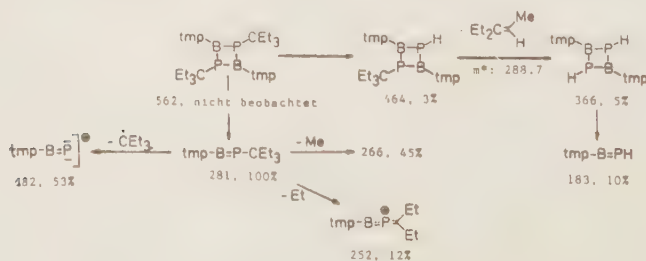
In den Massenspektren treten die Molekül-Ionen gemäß den Strukturvorschlägen auf. Wenn M^+ eine geringe Intensität besitzt, dominiert $(M-CH_3)^+$. Stellvertretend sei hier das Zerfallschema von tmpB(Cl)P(H)CEt_3 85, dargestellt (Schema 9). Die Fragment-Ionen entstehen vor allem durch BP-Spaltung; verständlich, da die schwächste Bindung gebrochen wird und sich dabei das Molekül-Ion sterisch entlastet. Als interessantes Fragment sei noch das Aminoboren-Kation tmp-B^+ erwähnt.

Bruchstückarme Massenspektren findet man für die Diphosphadiboretane. Stellvertretend ist das Zerfallsschema von $(\text{tmp-BP-CEt}_3)_2$ 87 in Schema 10 dargestellt. Das Molekül-Ion wird nicht beobachtet, mit sehr geringer Intensität treten direkte Abbauprodukte des BP-Vierrings auf. Dominiert wird das Spektrum vom Kation des monomeren Amino-boraphosphen, das aus einer 'Retrosplattung' des BP-Vierrings entsteht.

Schema 9 Zerfall von tmpB(Cl)P(H)CEt_3 85; (m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B)



Schema 10 Zerfall von $(\text{tmp-BP-CEt}_3)_2$ 87; (m/e; Rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B)



5.4 Kristallstrukturanalyse der Diphosphadiboretane (tmp-BP-CEt₃)₂ 87 und (tBu₂N-BP-C₆H₂ⁱPr₃)₂ 90

Aus den NMR-Daten läßt sich nicht ableiten, ob die Phosphor-substituenten cis-oder trans-ständig zueinander angeordnet sind. Es läßt sich ebenfalls keine Aussage zur Vierringstruktur -quadratisch, verzerrt, planar oder geknickt- treffen. Daher wurden die Strukturen von 87 und 90 mittels Röntgenbeugung bestimmt. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$, mit einem Molekül pro Elementarzelle.

Die Zentrosymmetrie der Moleküle belegt die Planarität der Ringsysteme und trans-Anordnung der Phosphor-Substituenten.

Abb. 39 Molekül-Plot von (tmp-BP-CEt₃)₂ 87.

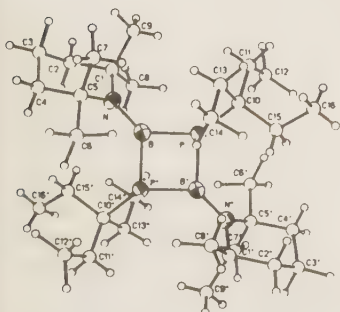


Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) der Diphosphadiboretane
 (tmp-BP-C $\overset{\text{O}}$ Et₃)₂ 87 und (tBu₂N-BP-C₆H₂ⁱPr₃)₂ 90.

	<u>87</u>	<u>90</u>
Bindungslängen:		
B-P	1.916(2)	1.926(5)
	1.933(2)	1.921(5)
B-N	1.431(2)	1.430(6)
P-C	1.914(2)	1.861(5)
Bindungswinkel:		
B-P-B	88.9(1)	89.6(2)
P-B-P	91.1(1)	90.4(2)
C-P-B	119.9(1)	118.9(2)
	120.4(1)	
N-B-P	134.0(2)	134.8(4)

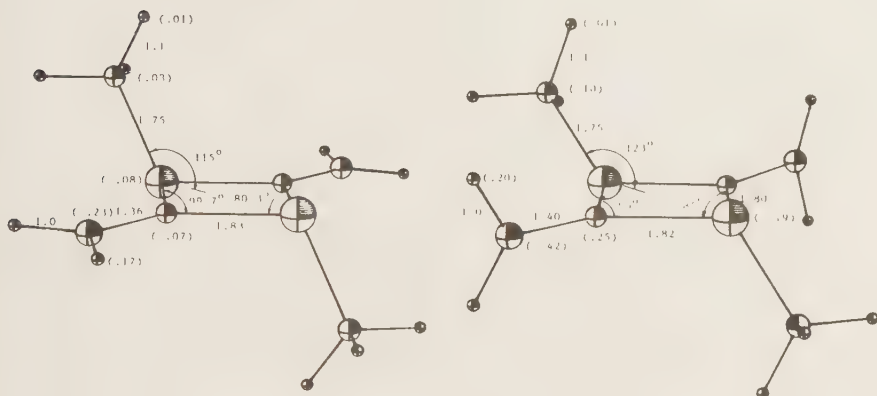
Die BP-Abstände in 87 und 90 sind verglichen mit jenen in (tBuP)₂B-N $\overset{\text{O}}$ Et₂ (1.892(2) Å) ¹²²⁾ deutlich aufgeweitet.

5.5 MNDO-Berechnungen am (H₂N-BP-CH₃)₂-Modellsystem

Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse der MNDO-Berechnungen. Bei freier Variation aller Parameter liefert die Geometrieoptimierung am (H₂N-B-P-CH₃)₂ einen planaren B₂P₂-Vierring, dessen Phosphor-substituenten trans angeordnet sind, während die Aminosubstituenten in der Ringebene zu liegen kommen und somit eine optimale BN- π -Bindung zulassen. Das Dimere ist um 90 kcal/mol stabiler als sein Monomeres H₂N-B=P-CH₃.

Das planare B₂P₂-Ringgerüst zeigt Rautenform mit Innenwinkeln von 100° am Bor und 80° am Phosphor. Die BP-Abstände ergeben sich zu 1.82 Å und sind, im Unterschied zu der Röntgenstruktur an 87, gleich lang; wobei verglichen zum experimentell bestimmten Abstand die BP-Bindungslänge um mindestens 0.1 Å kürzer berechnet wird ⁶⁰⁾.

Abb. 41/42 Berechnetes Modellmolekül $(\text{H}_2\text{N}-\text{BP}-\text{CH}_3)_2$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkel (in Grad); in Abb. 42 mit orthogonaler Fixierung der exocyclischen H_2N -Gruppen.



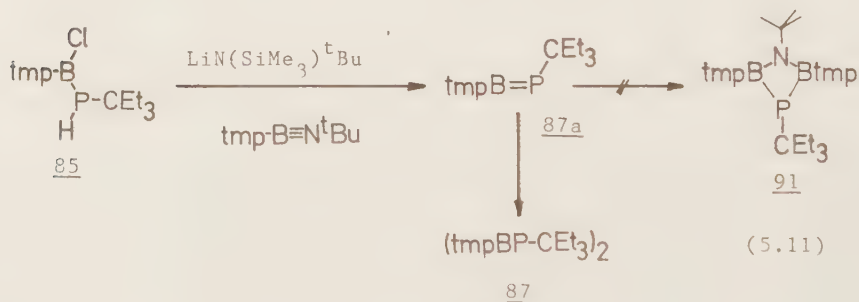
Die Röntgenstruktur zeigt, daß die BN-Rückbindung erheblich gestört sein muß, da die Aminosubstituenten um ca. 50° gegen die Ringebene verdreht sind. Dies ist aber wegen der raumerfüllenden Substituenten nicht ungewöhnlich, und spiegelt sich in den längeren berechneten BN-Abständen, der bei orthogonaler Einstellung der Amino-Gruppen im Modell folgt. Als Konsequenz wird das B_2P_2 -Ringgerüst unsymmetrisch, was mit der Strukturbestimmung an 87 übereinstimmt. Die Ringinnenwinkel nähern sich mit 85° am Phosphor und 95° am Bor den Werten der Struktur von 87 an. Die trigonal-pyramidale Umgebung am Phosphor bleibt, doch hat sich der Winkel, den der Phosphor-Substituent mit der Ringebene bildet auf durchschnittlich 123° vergrößert.

Die berechneten BP-Abstände sind mit 1.80 und 1.82 Å alternierend, aber verglichen mit denen der Struktur 87 um 0.12 Å zu kurz. Daher sind bei allen weiteren Vergleichen zwischen Theorie und Experiment, die berechneten BP-Bindungen um mindestens 0.1 Å zu vergrößern, um zu einer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu kommen ⁶⁰⁾.

5.6 Abfangversuch des Amino-boraphosphens

Eine der Varianten der (2+2)-Cycloaddition der Amino-boraphosphene ist die bereits vorgestellte Dimerisierung über die BP-Bindung, daher könnten auch andere Doppelbindungen enthaltende Moleküle mit ihnen eine derartige Cycloaddition eingehen. Ähnlich wie das Amino-methylenboran mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$.¹²⁴), sollte auch das intermediär erzeugte Amino-boraphosphens mit dem Amino-imino-boran $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$, zum entsprechenden B_2PN -Vier-ring reagieren.

Die Erzeugung des Amino-boraphosphens in Anwesenheit des Amino-imino-borans $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ als Abfänger, liefert jedoch nicht, wie in Gl. (5.11) dargestellt, das Cycloaddukt 91, dessen Vertreter an späterer Stelle in Kapitel 6 beschrieben werden.



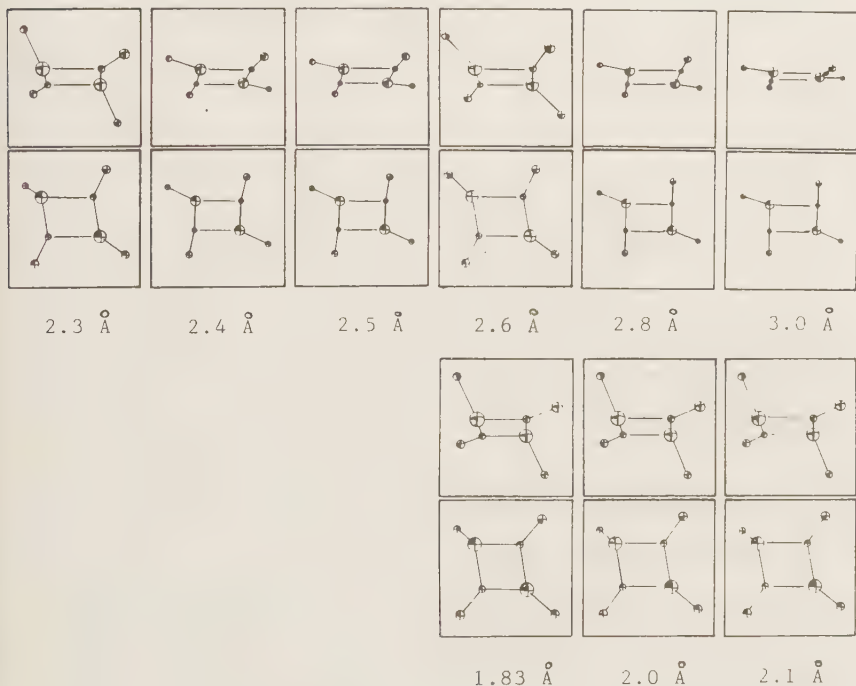
Die Reaktionslösung enthält nach 36 h neben dem eingesetzten monomeren $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ nur das Diphosphadiboretan 87; das Monomere 87a reagiert also wesentlich rascher mit sich selbst, als mit dem Iminoboran.

5.7 Berechnung der Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N-B=P-CH}_3$ nach der MNDO-Methode

Die MNDO-Methode lieferte entscheidende Hinweise über die Aktivierungsenergie und den plausiblen Mechanismus zur Dimerisierung der Imino- bzw. Amino-imino-borane; (siehe Seite 96 ff.).

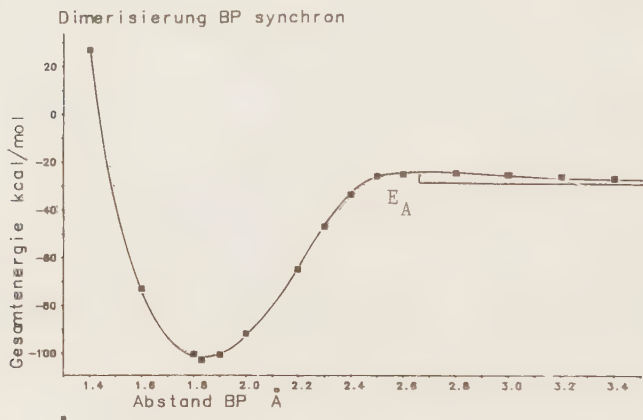
Im folgenden Fall sollte die selektive Dimerisierung des Amino-boraphosphens untersucht werden. Abbildung 42 zeigt das berechnete Geschehen auf molekularer Ebene. Die beiden Monomeren nähern sich einander synchron in der Ebene, und nicht wie bei den Iminoboranen gefunden, quasi gekreuzt.

Abb. 42 Berechneter molekularer Ablauf der Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N-B=P-CH}_3$.



Die in Abbildung 43 dargestellte Potentialkurve beantwortet die Eingangs gestellten Fragen, warum a) nur die Dimeren isoliert und die Monomeren nicht nachgewiesen werden, und b) ein Abfang, mit einem Dien keinen Erfolg hatte.

Abb. 43 Potentialkurve der berechneten Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N-B-P-CH}_3$ als Einstufenprozeß.



Die Aktivierungsenergie der Dimerisierung von $\text{H}_2\text{N-B-P-CH}_3$ beträgt nur ~ 5 kcal/mol. Diese geringe Energiebarriere liegt in der Größenordnung der Rotation der C-C-Bindung in Alkanen¹²⁵⁾. Somit ist nach diesem Ergebnis ein Monomeres bei RT nicht isolierbar, die Thermodynamik kontrolliert das Geschehen vollständig, da auch die Aktivierungsenergie der Abfangreaktion erheblich höher sein sollte.

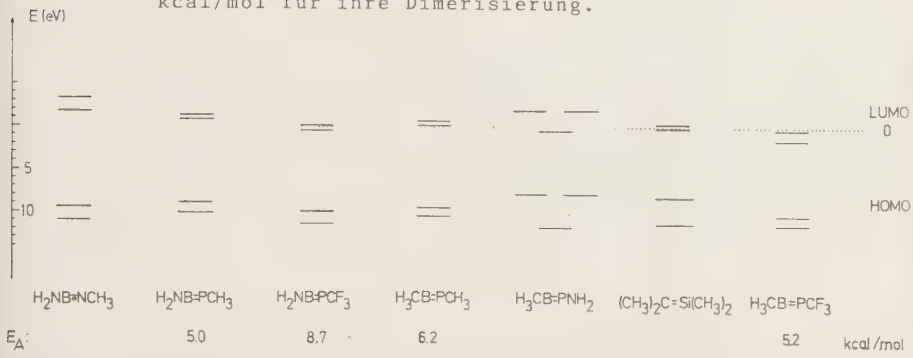
Durch Veränderung des elektronischen Charakters der Substituenten könnte, die bisher beobachtete spontane Dimerisierung des Borphosphens beeinflusst werden.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde nach der MNDO-Methode, die Monomeren $\text{CH}_3\text{B=PCH}_3$, $\text{CH}_3\text{B=P-NH}_2$, $\text{H}_2\text{N-B=P-NH}_2^*$, $\text{H}_2\text{N-B=P-CF}_3$ und $\text{CH}_3\text{B=P-CF}_3$ berechnet. Dabei ergeben sich für die jeweiligen Modellverbindungen interessante Unterschiede.

Abbildung 44 zeigt die Frontorbitale, sowie die für einige Modellsysteme berechneten Aktivierungsenergien für die Dimerisation im Vergleich mit $\text{H}_2\text{N-B}\equiv\text{N-CH}_3$, $\text{H}_2\text{N-B=P-CH}_3$ und dem zur BP-Doppelbindung isoelektronischen C-Si-Doppelbindungssystem.

* Hierfür wird bei der Berechnung keine befriedigende Lösung erhalten.

Abb. 44 Lage der Frontorbitale einiger berechneter B=P-Modellsysteme im Vergleich dazu $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{CH}_3$. Zusätzlich die berechneten Aktivierungsenergien E_A in kcal/mol für ihre Dimerisierung.

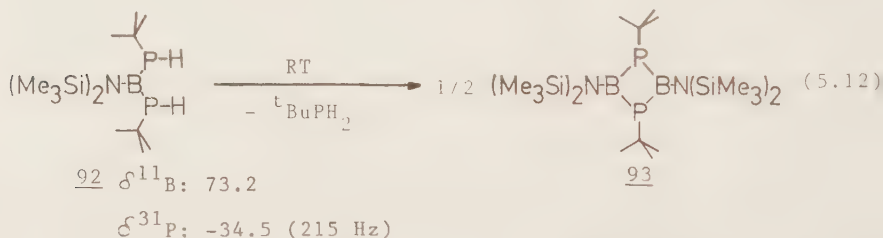


$\text{CH}_3\text{B}=\text{P}-\text{NH}_2$ stellt sich als Diradikal vor, sodaß für die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Dimerisation bei 3.0 Å (nahezu getrennte Monomere) und bei 2.6 Å (dem angenommenen Übergangszustand) nur für $\text{H}_2\text{N}-\text{B}=\text{P}-\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{B}=\text{PCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{B}=\text{P}-\text{CF}_3$ theoretisch abgeschätzt werden konnten. Auffällig ist bei Betrachtung der dargestellten Frontorbitale, daß bei allen Modellsystemen mit Doppelbindungspartnern aus der 3. Periode die Absenkung der LUMO's, wodurch diese Monomeren reaktiver werden.

Da die Aktivierungsenergien der Dimerisierung eines Boraphosphens weitgehend unabhängig von der Natur der Substituenten am Bor- oder Phosphor-Atom ist, können Boraphosphene über elektronische Effekte nicht hinreichend stabilisiert werden. Wie gezeigt, sind die bisher untersuchten sperrigen Substituenten nicht in der Lage, die Dimerisierung zu unterdrücken, daher liegt die einzige Chance zur Erzeugung eines Systems mit BP-Doppelbindung in einer weiteren Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten, insbesondere am Bor-Atom, z.B. mit dem $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Rest. Eine aussichtsreiche Strategie dürfte auch darin bestehen, das Elektronenpaar am Phosphor eines Boraphosphens $\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{PR}'$ mit einem Metallcarbonylfragment $\text{M}(\text{CO})_n$ in Form von $\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{PR}'\cdot\text{M}(\text{CO})_n$ in Anspruch zu nehmen.

5.8 Darstellung von Diphosphadiboretanen durch Phosphan-Eliminierung

G. FRITZ und W. HÖLDERICH beschrieben vor einiger Zeit die thermische Eliminierung von Tris-(trimethylsilyl)phosphan $P(SiMe_3)_3$ aus Bis(bis(trimethylsilyl)phosphino)boranen, die zu Diphosphadiboretanen führte ¹²⁶). Auch Bis(tert.-butylphosphino)borane, wie das Bis(trimethylsilyl)amino-bis(tert.-butylphosphino)boran 92, sind instabil, und cyclisieren in Substanz bereits unterhalb RT rasch zu den entsprechenden Diphosphadiboretan 93, unter Abspaltung von tert.-Butylphosphan.

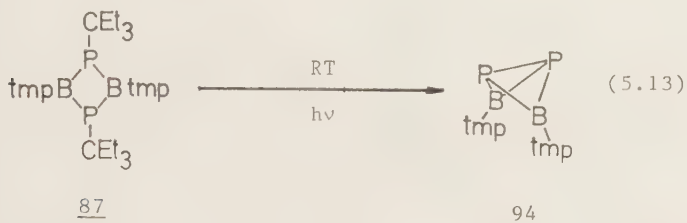


Das ^{11}B -NMR-Spektrum von 93 zeigt mit 68.3 ppm die größte Entschirmung in der Reihe der Amino-diphosphadiboretane, die wohl in einer dp- π -Wechselwirkung der $(Me_3Si)_2N$ -Gruppe begründet ist. Das ^{31}P NMR-Signal liegt mit 2.2 ppm im Erwartungsbereich, ungefähr 80 ppm zu tieferem Feld als tert.-Butylphosphan.

5.9 Photochemische Zersetzung von $(tmp-BP-CEt_3)_2$ 87

Die Klasse der Diphosphadiboretane sollte Ligandeneigenschaften entfalten können. Der Versuch, $(tmp-BP-CEt_3)_2$ 87, mit 2 Äquivalenten $Cr(CO)_6$ photochemisch induziert, umzusetzen und über die Cycloreversion des Dimeren, die monomere Spezies mit einem Metallfragment abzufangen, führte zu einem interessanten Ergebnis. Im Produktgemisch bleibt der BP-Vier-ring erhalten, jedoch verliert dieser seine Phosphorsubstituenten wobei eines der beiden Phosphor-Atome von einem $Cr(CO)_5$ -Fragment belegt wird.

Auch die Belichtung des Diphosphadiboretans 87 in Pentan führt bei RT nach (5.13) zum Bicyclus 94. Wie ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten belegen, ist in der Verbindung nur noch der tmp-Rest als Substituent enthalten.



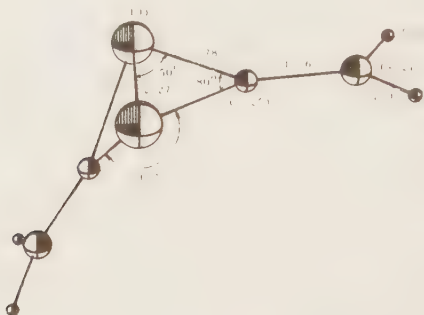
Mit 45.1 ppm enthält 94 ein deutlich besser abgeschirmtes Bor-Atom als in 87. Dies ist einsichtig, da in 94 mit dem Abbau von sterischer Hinderung eine bessere BN- π -Rückbindung möglich wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 94 stützt den in Gl. (5.13) formulierte Strukturvorschlag maßgeblich. Das ^{31}P -NMR-Signal liegt mit -290.4 ppm in einem Bereich, in dem (1.1.0)-Heterobicyclobutan-Derivate wie $\text{R-P(P)}_2\text{P-R}$ ($\text{R: } ^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2-$ ¹²⁷), $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹²⁸) mit Phosphor in der Brückenkopfposition typische Resonanzen besitzen.

Im Massenspektrum von 94 ist das Molekül-Ion das Signal mit der höchsten Masse; dabei entsprechen sich berechnetes und gefundenes Isotopenmuster. Das bruchstückarme Spektrum zeigt daneben noch das $(\text{tmpBP-Me})^+$ -Ion in hoher Intensität. Der Verbleib der Et_3C -Gruppen konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

In Abbildung 45 ist der nach dem MNDO-Verfahren berechnete Grundkörper von 94, das $(\text{H}_2\text{N-BP})_2$ dargestellt.

Der P-P-Abstand im Bicyclus ist mit 2.27 Å^o wesentlich verlängert, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß ein P-P-Abstand im Diphosphan mit 2.04 Å^o berechnet wird. Der

Abb. 45 Berechnete Struktur für $(\text{H}_2\text{N-BP})_2$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.

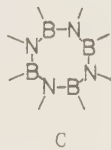
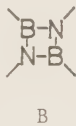
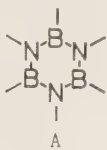


BP-Abstand ist zwar mit 1.78 Å etwas verkürzt, besitzt aber mit dem Wert 1.1 nur eine unwesentlich höhere Bindungsordnung als im $(\text{H}_2\text{N-BP-CH}_3)_2$. Beachtlich ist der mit 50° extrem kleine Innenwinkel am Phosphor und der Dachwinkel von 117° , den die beiden PPB-Ebenen bilden.

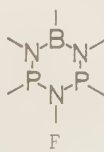
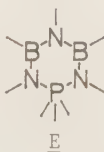
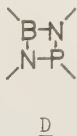
6 Synthese und Reaktivität von kleinen Bor-Phosphor-Heterocyclen mit direkter Bor-Phosphor-Bindung

Einleitung

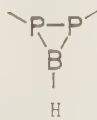
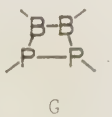
In der Heterocyclenchemie des Bors sind eine große Anzahl stickstoffhaltiger Ringe, in der Hauptsache Fünf- und Sechsringe bekannt. Allen voran sind Borazine A zu nennen ²⁸⁾. Von den Diazadiboretidinen B und den Tetraazatetraborazocinen C kennt man hingegen nur wenige Derivate.



Bei den Bor-, Stickstoff und Phosphor enthaltenden Heterocyclen sind das 1.3-Diaza-2-boretan D ¹²⁹⁾ als Vertreter der Vierringe und das Diboraphosphazin E ¹³⁰⁾ bzw. das Diphosphaborazin F ¹³⁰⁾ zu nennen; Ringsysteme, die hauptsächlich durch die Arbeitsgruppe von H. NÖTH dargestellt und untersucht wurden.



Kleine, nur B- und P-enthaltende Heterocyclen sind kaum bekannt. Neben den bereits in Kapitel 5 beschriebenen 1.3-Diphospha-2.4-diboretane, ist nur dessen Isomeres, das 1.2-Diphospha-3.4-diboretan G ¹³¹⁾ beschrieben, ferner das Diphosphaboriran H ¹³²⁾.



Phosphor als Ringglied, bildet eine Fülle von Homo- und Heterocyclen¹³³⁾, bevorzugt in Kombination mit Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Atomen¹³⁴⁾.

Da, wie in Kapitel 5 eingehend beschrieben, die Synthese eines Boraphosphens, das als Startmaterial für BP-Heterocyclen dienen sollte, nicht gelang, mußten BP-Heterocyclen, auf alternativen Wegen dargestellt werden.

Als Kriterium der Einteilung dieser BP-Heterocyclen soll im folgenden das Verhältnis von Bor zu Phosphor dienen, wobei aber auch, dort wo es angebracht erscheint, der formale Bezug zum hypothetischen Boraphosphens angedeutet werden soll.

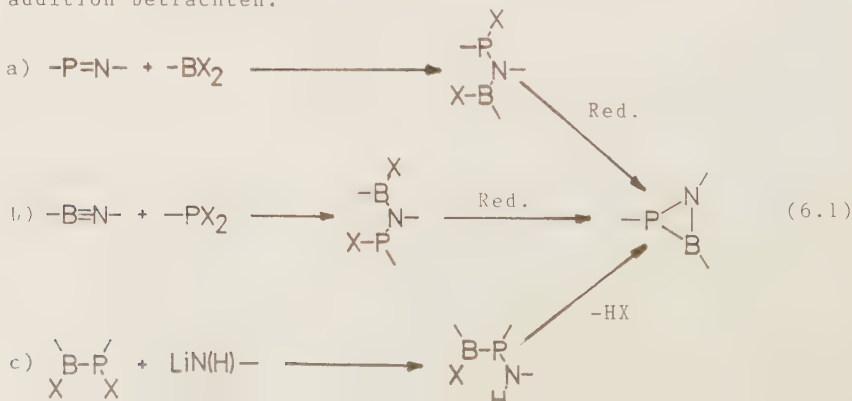
Phosphorarme BP-Heterocyclen

6.1 Das Azaphosphaboriridin

Dieses Ringsystem enthält ein Bor-Phosphor-Verhältnis von 1:1 und bildet das unbekannte Bindeglied zwischen dem Diazadiboriridin und dem Diphosphaboriridin.



Für die Synthese existieren, je nachdem zwischen welchen Partnern der Ringschluß durchgeführt werden soll, gemäß (6.1) grundsätzlich drei verschiedene Möglichkeiten. Auf das Boraphosphens übertragen, könnte man es als eine formale Nitrenaddition betrachten.



Von den in (6.1) dargestellten denkbaren Wegen, wurde aus praktischen Gründen, der guten Zugänglichkeit der Startmaterialien, die Variante (6.1 b) beschrieben, die jüngst auch bei der Darstellung von Azadiborirenen zum Erfolg führte ⁸⁰⁾.

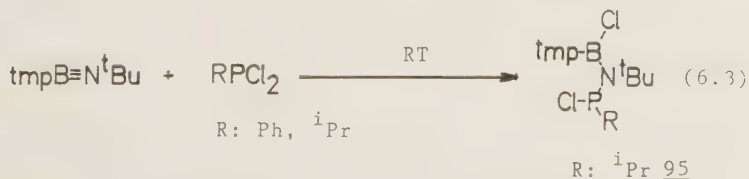
Chlor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)(chlor-isopropylphosphino) tert.-butylamino-boran, 95.

Das Amino-imino-boran $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5, besitzt als stabile, niederkoordinierte Bor-Verbindung die notwendigen sperrigen Substituenten, die einen Dreiring, vor dem ebenfalls möglichen thermodynamischen und strukturell günstigeren Sechsring bevorzugen. Um eine gute sterische Abschirmung und hohe Symmetrie des neuen Heterocyclus zu erzielen, sollte zunächst tmp-PCl_2 an das Amino-imino-boran 5, gemäß (6.2) addiert werden.



Bei RT findet jedoch keine Chlorophosphanierung statt. Auch Erhitzen unter Rückfluß in Hexan induziert keine Reaktion. Unter diesen Reaktionsbedingungen reagiert auch $^i\text{Pr}_2\text{N-PCl}_2$ nicht.

Im Gegensatz dazu reagiert Phenyldichlorphosphan bereits bei RT rasch im Sinne von (6.3) ⁶²⁾; tert.-Butyldichlorphosphan reagiert wiederum nicht, wohl aber Isopropyldichlorphosphan, das sich allerdings langsam, gemäß (7.3) zu 95 umsetzt.

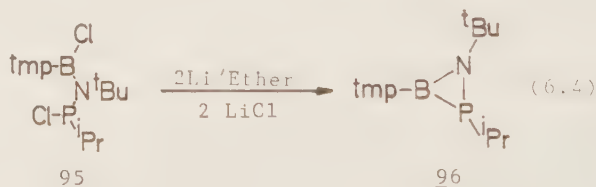


$\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(^i\text{PrPCl})^t\text{Bu}$ 95, wird als nahezu farblose, viskose Flüssigkeit erhalten; bei der destillativen Aufarbeitung im ÖV zersetzt es sich teilweise. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Darstellung des Azaphosphaboriridins

Aufgrund der Struktur des Startmaterials, muß der Ringschluß, enthalogenierend, zwischen Bor und Phosphor durchgeführt werden. Da sich in der Bor-Chemie ¹³⁵⁾, im Gegensatz zur Phosphor-Chemie für die Enthalogenierung vor allem Alkalimetalle, als geeignet erwiesen, wurde 95 mit K/Na-Legierung in Benzol umgesetzt. Dabei erfolgt eine rasche Enthalogenierung von 95. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach 18 h Reaktionsdauer, neben einem kleinen Signal für noch unumgesetztes Startmaterial, überraschenderweise ein Signal bei 5.1 ppm, das dem Amino-imino-boran 5 entspricht. Bestätigt wird diese Zuordnung durch das IR-Spektrum; es zeigt seine charakteristische B≡N-Bande bei 2040 und 1990 cm⁻¹.

Der Ersatz von Benzol durch Hexan führt ebenfalls zum Amino-iminoboran 5. Verwendet man zur Enthalogenierung Li-Pulver in Gegenwart von Ether, so erhält man -abhängig von der Qualität und Zerteilungsgrad des eingesetzten Li-Pulvers- bereits bei -60°C oder auch erst nach mehrtägigem Rückflußkochen gemäß (6.4) das Azaphosphaboriridin 96, das durch $\sigma^{11}\text{B}$: 24.1 charakterisiert wird.



Das Azaphosphaboriridin 96 ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die in Benzol monomer (Kryoskopie) vorliegt. Die spektroskopischen Daten enthält Tabelle 14.

Beim Versuch der destillativen Reinigung bei $< 10^{-3}$ Torr findet man im Destillat außer dem Dreiring 96 auch tmpB≡N^{tBu} 5 *. Bei höherer Temperatur spaltet sich aus 96 somit 5 ab. Vergleichbare destillative Zersetzung zeigen auch die Azaphosphiridine ¹³⁶⁾.

* Der Verbleib des Phosphors, der als Phosphiniden zu (ⁱPrP)_x oligomerisieren sollte, wurde nicht untersucht.

6.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Für das Insertionsprodukt 95, ein N-Phosphorsubstituiertes Bis(amino)chlorboran gibt es keine ^{11}B -NMR-Vergleichsdaten. $\delta^{11}\text{B}$ liegt mit 32.6 ppm im Bereich sterisch belasteter Bis-amino-chlorborane. Die ^{31}P -chemische Verschiebung von 151.2 ppm ist, für den Strukturtyp $\text{R}'\text{P}(\text{Cl})\text{NR}_2$ nicht ungewöhnlich ⁶⁸).

Im Azaphosphaboriridin 96, liegt $\delta^{11}\text{B}$ bei 24.1 ppm. Ein derart abgeschirmtes Bor-Atom ist untypisch für eine N_2BP -Umgebung ¹³⁷); es läßt sich nur im Sinne einer ausgesprochen effektiven elektronischen Absättigung des Bors deuten ¹³⁸). Daß der exocyclische tmp-Stickstoff nur untergeordnet an der π -Absättigung des Bor-Atoms beteiligt sein kann, läßt sich, wie schon mehrfach gezeigt, an den ^{13}C -Resonanzen für C2,6 erkennen; sie liegen mit 53.8 ppm nicht ungewöhnlich.

Untermuert wird die Dreiringstruktur durch das ^{31}P -NMR-Spektrum; man findet hier nur ein einziges Signal bei -91.0 ppm mit einer Linienbreite von 35 Hz. Die Lage des Signals bei derartig niedriger Frequenz ist ein eindeutiger Hinweis auf einen λ^3 -Phosphor in einem Dreiringsystem ¹³⁹). Die erhebliche Halbhöhenbreite resultiert durch die Bindung des Phosphors an das Bor-Atom.

6.1.2 ^{13}C -NMR-Daten

Aufgrund der Nachbarschaft der Halogenatome ist der quaternäre Kohlenstoff der Me_3CN -Gruppe in 95, mit 63.5 ppm stark entschirmt, während im Azaphosphaboriridin 96, dieser Kohlenstoff wesentlich besser abgeschirmt wird. Die Chiralität am Phosphor, sowohl in 95 wie in 96, induziert Signalpaare für die prochiralen Methylkohlenstoffe der Isopropylgruppe. Ebenfalls Signalpaare beobachtet man für die Methylkohlenstoffatome des tmp-Substituenten.

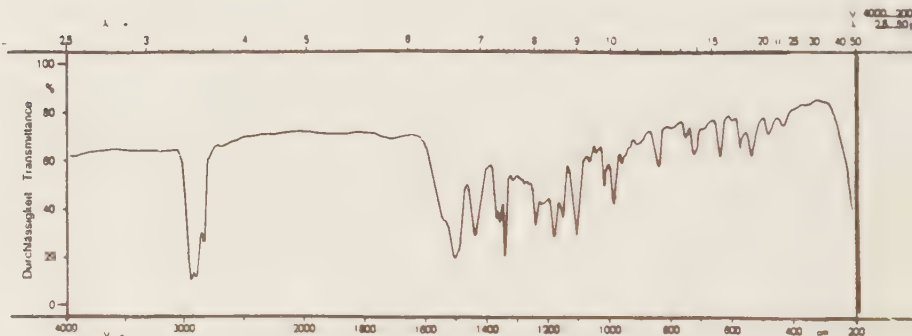
6.1.3 ^1H -NMR-Daten

Die Protonen-Spektren sind komplex, und da nur aliphatische Protonen vorliegen, die einzelnen Substituenten, nicht mehr eindeutig zuzuordnen.

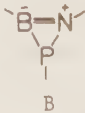
6.1.4 IR-Spektren

Im Schwingungsspektrum von 95 tritt bei 1460 cm^{-1} die BN-Valenzschwingung auf, sie liegt verglichen mit sterisch wenig anspruchsvollen Bis(amino)halogenboranen, um ca. 50 cm^{-1} langwelliger, d.h. es liegt eine etwas schwächere BN-Bindung vor. Bei 450 cm^{-1} findet man die PCl-Bande, während die BCl-Valenzschwingung bei 930 cm^{-1} zu lokalisieren ist. In Abbildung 48 erkennt man die BN-Bande des Azaphosphaboriridins 96 bei 1550 cm^{-1} mit einer ^{10}B -Isotopenschulter bei 1590 cm^{-1} . Im Vergleich zu 95, ist die BN-Bindung somit wesentlich stärker.

Abb. 48 IR-Spektrum des Azaphosphaboriridins 96 (als Kapillarfilm)



Dies entspricht der Aussage des ^{11}B -NMR-Spektrums; d.h. einer starken Beteiligung der mesomeren Grenzform B am Grundzustand des Dreirings.

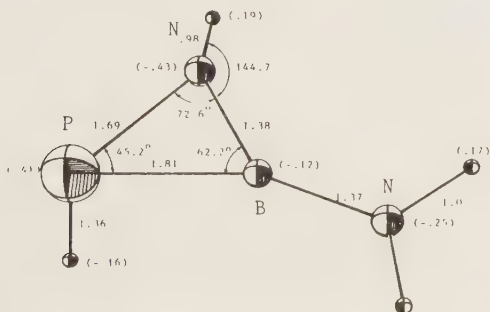


In benzolischer Lösung liegt 96, wie erwähnt, monomer vor. Auch im Massenspektrum ist als massenhöchstes Signal nur M^+ erkennbar.

6.1.5 MNDO-Rechnung am Modellsystem $\text{H}_2\text{NB}(\text{NH})\text{PH}$

Abbildung 49 zeigt die Molekülparameter des 2-Amino-1.2.3-azaphosphaboriridins, für den geometrieoptimierten Grundzustand, der aus MNDO-Berechnungen folgt.

Abb. 49 Berechnete Struktur für $(\text{H}_2\text{NB})(\text{NH})\text{PH}$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad), Nettoladungen in Klammern.



Der BN-Abstand zum Ringstickstoff ist mit 1.38 Å signifikant kürzer als im Diazadiboretidin, für das experimentell im $(\text{tmp-BN}^t\text{Bu})_2$, wie auch bei der MNDO-Rechnung ein BN-Ringabstand von 1.46 Å gefunden wird. Die berechnete Bindungsordnung zum Ringstickstoff beträgt 1.35, während die Bindung zum exocyclischen Stickstoff, mit einer Bindungsordnung von 1.21 schwächer sein sollte. Die BP-Bindung besitzt mit einem Wert von 1.05 Einfachbindungscharakter, dagegen sollte die PN-Bindung mit 1.23 ebenfalls einen geringen Doppelbindungsanteil besitzen, sodaß die Grenzform C die berechneten Ergebnisse am besten beschreibt.

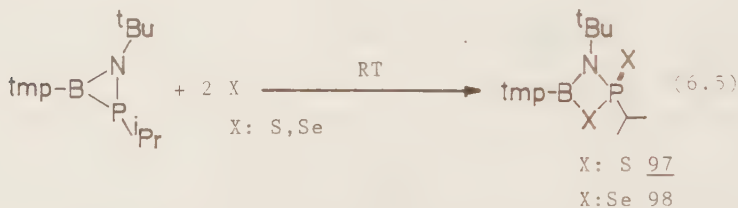
Ein Vergleich von 96 mit anderen, kleinen Ringsystemen zeigt erstaunliche Parallelen zu den Daten der Azaboriridine ¹¹⁴⁾. Daher festigt sich das, schon in Kapitel 5 geprägte Bild, daß bei aminosubstituierten BP-Verbindungen, der Phosphor formal mit Kohlenstoff verglichen werden kann, da, wie experimentelle und theoretische Daten zeigen, von einer Beteiligung des Phosphors an einer π -Rückbindung zum Bor keine Rede sein kann.

6.2 Reaktivität des 1-tert.-Butyl-2-isopropyl-3-(2'.2'.6'.6'.-tetramethylpiperidino)-1.2.3.-azaphosphaboriridins, 96.

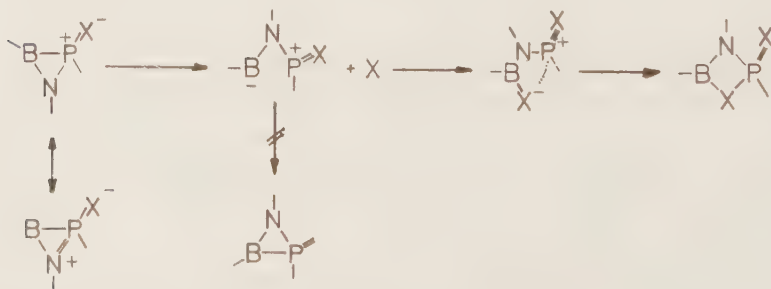
6.2.1 Umsetzungen mit Schwefel und Selen

Kleine Heterocyclen zeigen aufgrund der Ringspannung meist eine erhöhte Reaktivität, verglichen mit analogen acyclischen Vertretern.

Bei der Reaktion des Azaphosphaboriridins 96 mit Schwefel und Selen erfolgt eine Oxidation des λ^3 -Phosphors zur λ^5 -Spezies und einer Insertion des Chalkogens in die BP-Bindung unter Ringerweiterung zu den entsprechenden Vierringheterocyclen 97 und 98, die im Falle von X=Schwefel als Derivate der Dithiophosphonsäure-S,N-ester aufgefaßt werden können.



Für diesen Reaktionsablauf läßt sich der folgende Mechanismus formulieren:



Von anderen λ^3 -Phosphor enthaltenden Dreiringen ist bekannt, daß die Oxidation mit Chalkogenen zu instabilen Produkten führt ^{139, 140)}, während von Vierringen auch entsprechende η^4 - λ^5 -Derivate beschrieben sind ¹⁴¹⁾.

6.2.2 Spektroskopische Untersuchung

Die NMR-Daten von 97 und 98 sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

6.2.2.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Die ^{11}B -NMR-Werte weisen mit 37.3 für 97 und von 36.8 für 98 im Vergleich zum Azaphosphaboriridin 96, deutlich entschirmte ^{11}B -Kerne auf; sie sind aber für den angenommenen Strukturtyp N_2BX , $\text{X}=\text{Se}$, S typisch ⁴²⁾. Drastisch verändern sich die ^{31}P -NMR-Verschiebungen beim Übergang von 96 zu 97 bzw. 98. $\delta^{31}\text{P}$: 91.4 für 97 liegt im Vergleich mit ähnlichen Systemen wie A, für das 86.7 ppm tabelliert ist ⁶⁸⁾, bei noch etwas höheren Frequenzen. Für 98 stehen keine vergleichbaren Selen-Phosphor-Systeme zur Verfügung; $\delta^{31}\text{P}$: 64.1 spricht jedenfalls nicht gegen den Strukturvorschlag. Eindeutig bewiesen wird die Struktur von 98 durch die ^{77}Se -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum. Die Kopplung zum verbrückenden Selen beträgt 276 Hz, während die Kopplung des doppelt gebundenen Selens 812 Hz beträgt. Diese Kopplungskonstanten stimmen gut mit denen der Struktureinheit B überein ⁷⁴⁾.



Abb. 50 ^{77}Se -NMR-Spektrum von $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{Se})_2^i\text{Pr}$ 98.



Das in Abbildung 50 dargestellte ^{77}Se -Spektrum zeigt notwendigerweise die gleichen Kopplungen, wodurch die Zuordnung der beiden Selen-Signale bestätigt wird; darüber hinaus zeigt das bor-gebundene Selen, durch die Bor-Quadrupol-Relaxation verbreiterte Linien, ein weiterer Strukturbeweis.

6.2.2.2 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten

Das Muster der ^{13}C -NMR-Spektren von 97 und 98 ist nahezu gleich. Auffällig ist die starke Entschirmung des quarternären C-Atoms der tert.-Butyl-Gruppe.

Aufgrund der Unsymmetrie der Ring-Systeme beobachtet man für C2 und C3 des tmp-Substituenten, Signalpaare, während die Methyl-Gruppen vier Signale zeigen.

Die in Abbildung 50a u. 50b dargestellten Protonenspektren sind einander ebenfalls sehr ähnlich; eine einfache Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

Abb. 50a ^1H -NMR-Spektrum von $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{S})_2^i\text{Pr}$ 97.

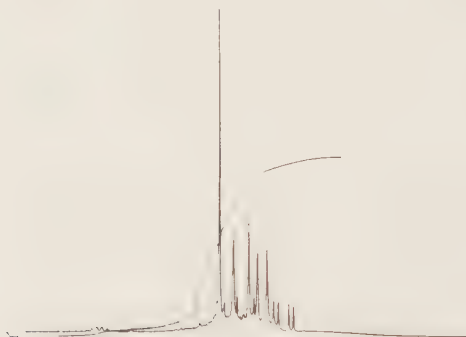
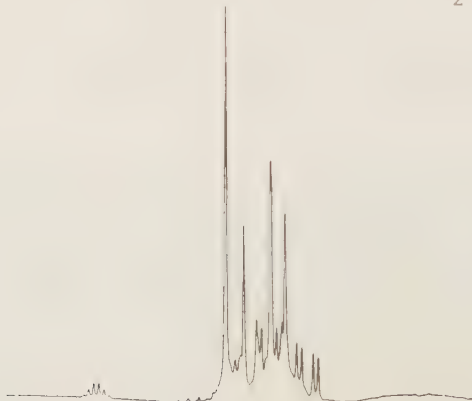


Abb. 50b ^1H -NMR-Spektrum von $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{Se})_2^i\text{Pr}$ 98.



6.2.2.3 IR-Spektren

Die IR-Spektren von 97 und 98 (Abb. 51 und 52) zeigen im 'finger-print'-Bereich deutliche Unterschiede; die BN-Schwingung liegt in beiden Molekülen bei 1380 und 1405 cm^{-1} .

Abb. 51 IR-Spektrum von $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{S})_2^i\text{Pr}$ 97, (als Nujol-Hostaflonsuspension).

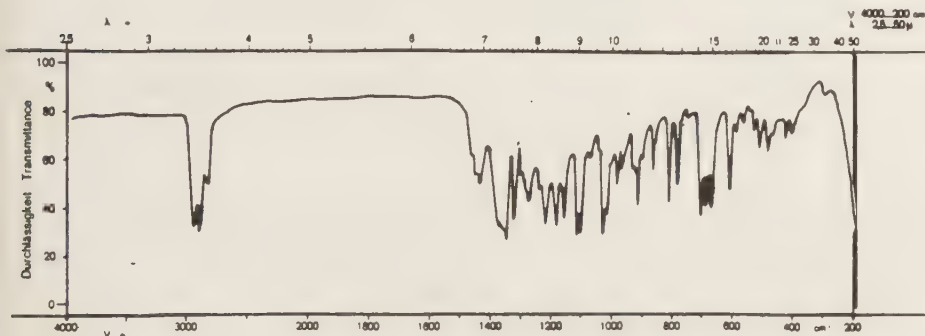
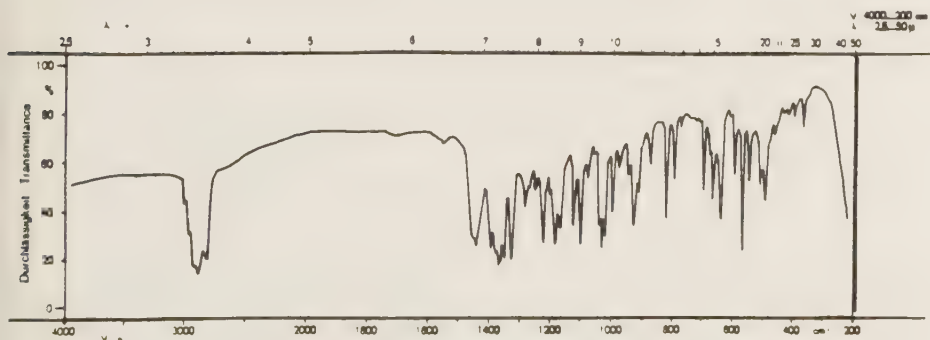


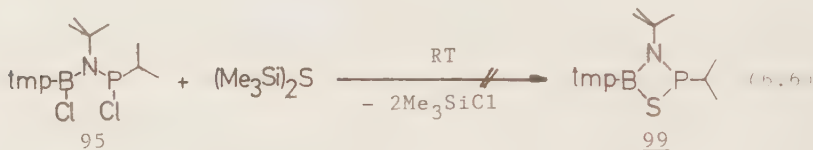
Abb. 52 IR-Spektrum von $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{Se})_2^i\text{Pr}$ 98, (als Nujol-Hostaflonsuspension).



Das Massenspektrum von 97 zeigt neben dem Molekül-Peak, für den das berechnete Isotopenmuster mit dem experimentell gemessenen gut übereinstimmt, als Basis-Peak das $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ -Fragment, mit dem dazugehörigen metastabilen Signal bei 330.6. Ansonsten treten zwischen m/e : 300 und 126 keine Signale mit erwähnenswerter Intensität auf; dies kann als Hinweis auf die außerordentliche Stabilität der Moleküls gewertet werden.

6.2.3 Versuch zur Darstellung des 1.2.4.3-Thiaazaphosphabor- etidin, 99.

Da die Ringerweiterung des Azaphosphaboriridins 96, mit S oder Se, nicht ohne gleichzeitige Oxidation des Phosphors durchgeführt werden konnte, sollte über Silthianspaltung gemäß Gl. (6.6), in Anlehnung an die Darstellung der Thiaazadiboretidine ¹⁴²⁾, 99 synthetisiert werden.



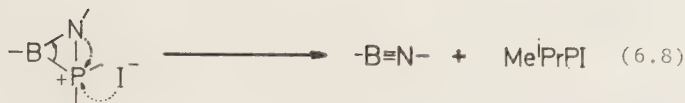
Dieser Weg ist aber nicht gangbar, denn selbst mehrtägiges Rückflußkochen in Toluol führt zu keiner Abspaltung von Me_3SiCl .

6.2.4 Umsetzung mit Methyljodid

Bei der Umsetzung des Azaphosphaboriridins 96 mit Methyljodid sollte sich der λ^3 -Phosphor gemäß Gl. (6.7) in das cyclische Phosphonium-Salz 100 überführen lassen.



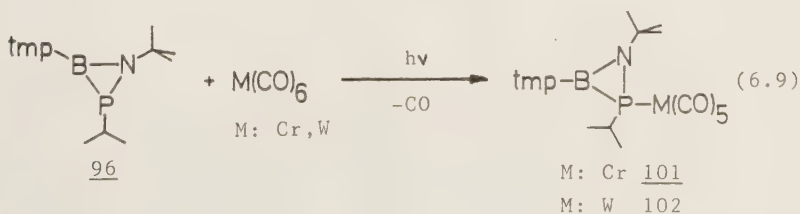
Diese postulierte Struktur eines cyclischen Phosphonium-Salzes, würde der, bei der Umsetzung des Amino-imino-borans 5, mit dem Phosphenium-Kation (siehe Seite 106) nicht zugänglichen Struktur 8 entsprechen. Das Phosphonium-Salz 100 wird bei der Umsetzung im Sinne von (6.7) nicht erhalten, sondern man isoliert, auch in unpolaren LM wie Pentan, in denen Phosphonium-Salze schwerlöslich sind und aus der Reaktionslösung ausfallen, das Amino-imino-boran 5, das leicht anhand des ^{11}B -NMR- und IR-Spektrums identifiziert werden kann.



Dieser Reaktionsverlauf läßt sich mit einer elektrocyclischen Ringöffnung, siehe (6.8), hervorgerufen durch den nukleophilen Angriff des Iods erklären. Das in Reaktionslösung gemessene ^{31}P -NMR-Signal von 48 ppm, ist problemlos dem Isopropylmethyl-iodphosphan zuzuordnen.

6.2.5 Umsetzungen mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl

Verbindungen, die dreibindige Phosphoratome enthalten, sind ausgezeichnete Liganden. Das Azaphosphaboriridin 96 sollte deshalb mit Metallcarbonylen unter Bildung der entsprechenden einkernigen Phosphan-Carbonylmetall-Komplexe reagieren, ähnlich verhalten sich Carbacyclotriphosphane $(\text{RP})_3$ ^{133, 143}). Aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität des Azaphosphaboriridins, bot sich die photochemisch induzierte CO-Abspaltung, aus den entsprechenden Hexacarbonylen des Chroms und Wolframs an ¹⁴⁴).



Bei der äquimolaren Umsetzung in Pentan ist nach 30 min. das Hexacarbonyl, unter CO-Entwicklung, vollständig in Lösung gegangen. Die Komplexe 101 und 102 werden als hellbraune Pulver, nach Umkristallisation in reiner Form isoliert. Ihre NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

6.2.5.1 Spektroskopische Charakterisierung

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nach der Komplexbildung keine signifikante Veränderung. Die Struktur der Verbindungen 101 und 102 folgt aber eindeutig aus den ^{31}P -NMR-Spektren. So registriert man mit $\delta^{31}\text{P}$: -67.2 für 102 und -22.0 für 101, die bekannte Tieffeldverschiebung beim Übergang vom Wolfram zum Chrom, bei der Koordination an ein Übergangsmetall ¹⁴⁵). Die strukturelle Zuordnung wird für 101 durch die $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante zu den CO-Gruppen und für 102 durch die $^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante gestützt. Die Chromverbindung 101 zeigt für die äquatorialen CO-Kohlenstoff-Atome eine chemische Verschiebung von 215.5 ppm, mit einer ^2J -Kopplung von 14.5 Hz, während der axiale Carbonylkohlenstoff mit 220.0 ppm etwas bei höherer Frequenz erscheint und mit einer $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplung von 7.3 Hz eine nur halb so große Kopplungskonstanten besitzt. Die für 102 gemessene $^1\text{J}^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Kopplung von 265.2 Hz liegt im erwarteten Rahmen ⁷⁴). Wiederum lassen sich die äquatorialen Carbonylkohlenstoff-Atome mit $\delta^{13}\text{C}$: 191.2 deutlich von den axialen C-Atomen, $\delta^{13}\text{C}$: 198.4 unterscheiden. Die restlichen ^{13}C -NMR-Daten von 101 und 102 sind nahezu identisch und stehen mit der postulierten Struktur des Einkern-Komplexes in Einklang.

6.2.5.2 IR-Spektrum

Das in Abbildung 53 dargestellte IR-Spektrum der Chrom-Verbindung 101, zeigt drei CO-Valenzbanden. Mit 2060, 1985 und 1940 cm^{-1} entsprechen diese IR-Frequenzen weitgehend jenen von $(^i\text{PrP})_3\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹⁴³), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}\cdot\text{PPh}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹⁴⁶) und $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁷¹), wodurch 101 eine ähnliche π -Akzeptorfähigkeit besitzen sollte.

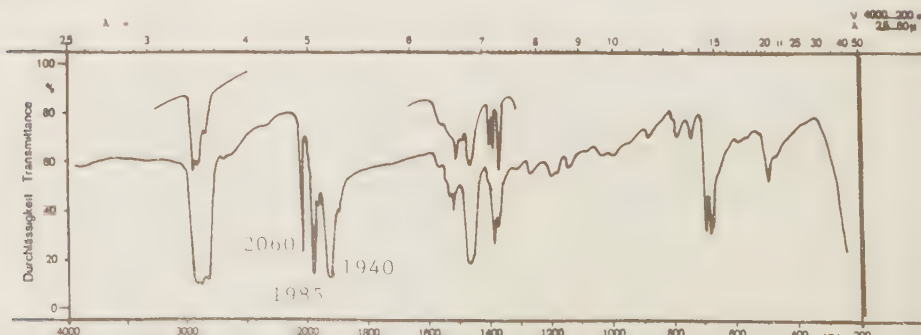
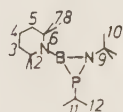
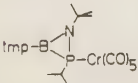
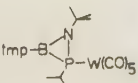


Tabelle 14 ^{11}B - ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten des Azaphosphaboririndins $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^i\text{Pr}$ 96, sowie dessen Umsetzungsprodukte.

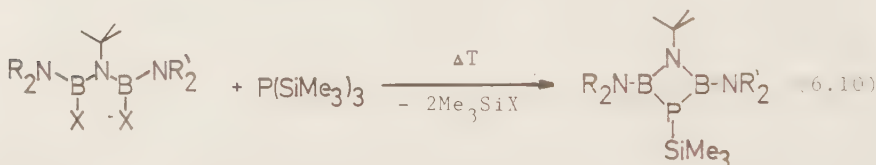
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	Kopplungen	
	32.6 (240)	151.2 (15)	57.5 C2,6 56.9 39.0 C3,5 32.0 C7,8 32.4 16.8 C4 19.3	63.5 C9 34.0 C10 a) 34.1 C11 b) 21.1 20.6 C12 20.0 19.3	a) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 3.4 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 74.9 Hz
	24.1 (130)	-91.0 a) (35)	53.8 C2,6 39.2 C3,5 32.2 32.0 C7,8 d) 32.1 31.9 16.7 C4	53.4 C9 b) 34.9 C10 c) 29.0 C11 e) 20.7 20.9 C12 19.5 19.2	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{11}\text{B}$ ber.: 30 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 5.0 Hz c) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 4.0 Hz d) $^4\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 3.0 Hz e) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 56 Hz
	37.3 (230)	91.4	53.0 C2,6 52.2 39.2 C3,5 32.9 33.5 C7,8 29.2 28.7 18.4 C4	59.2 C9 31.4 C10 b) 42.0 C11 a) 18.4 18.3 C12 18.0 17.9	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 45 Hz b) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 4.0 Hz
	36.8 (450)	64.1 a, b)	53.4 C2,6 52.2 38.7 C3,5 33.1 32.3 C7,8 29.7 29.0 18.2 C4	62.0 C9 31.6 C10 d) 43.6 C11 c) 18.8 18.7 C12 18.0 17.9	a) $^1\text{J}^{77}\text{Se}^{31}\text{P}$: 812 Hz b) $^1\text{J}^{77}\text{Se}^{31}\text{P}$: 276 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 38 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 4.0 Hz
	21.7 (250)	-22.0 (60)	54.2 C2,6 54.1 39.1 C3,5 33.5 C7,8 16.2 C4 55.5 C9 35.7 C11 c)	31.5 C10 20.0 19.9 C12 18.8 18.7 222.0 CO axial a) 218.5 CO equat. b)	a) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.3 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 14.5 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 15.0 Hz
	25.0 (290)	-67.2 a) (68)	54.1 C2,6 39.3 C3,5 33.9 C7,8 16.3 C4 55.6 C9 34.6 C11 d)	31.8 C10 19.8 19.7 C12 18.9 18.8 198.5 CO axial b) 191.2 CO equat. c)	a) $^1\text{J}^{183}\text{W}^{31}\text{P}$: 265 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.5 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 17.3 Hz d) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 18.3 Hz

6.3 1-Aza-2-phospha-2.4-diboretidine

Ein Versuch zur Synthese eines Azaphosphadiboretidins, über eine (2+2)-Cycloaddition, über den Abfang, des hypothetischen Boraphosphens mit dem Amino-imino-boran, wurde schon in Kapitel 5 beschrieben. Da dieser Heterocyclus auf diesem Wege nicht erhalten werden konnte, mußte seine Darstellung auf anderen Wegen versucht werden.

Bei der in Gl. (6.10) dargestellten Varianten einer zweifachen Me_3SiX -Abspaltung aus symmetrischen und unsymmetrischen Pseudo-diborylaminen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, erfolgte selbst in Hexan, unter Rückfluß keine Umsetzung.

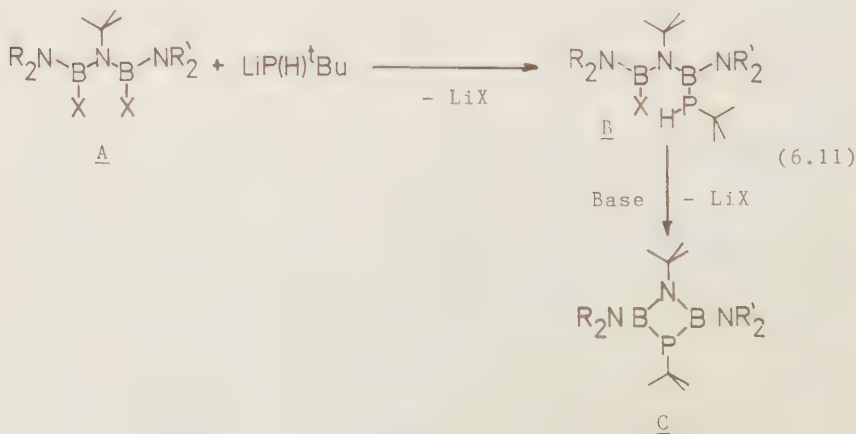


a) $\text{R}_2\text{N}=\text{R}'_2\text{N}=\text{tmp}$, $\text{X}=\text{Cl}$

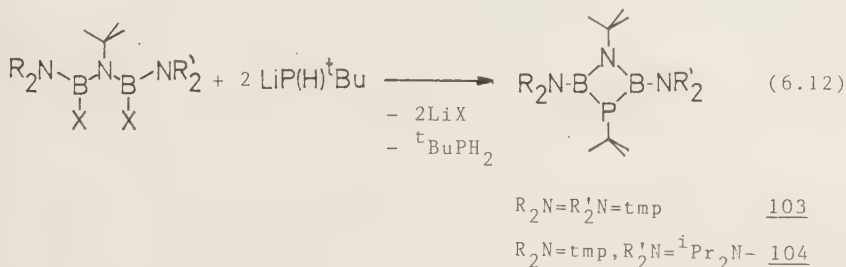
b) $\text{R}_2\text{N}=\text{tmp}$, $\text{R}'_2\text{N}=\text{}^i\text{Pr}_2\text{N}-$, $\text{X}=\text{Br}$

Wie schon an anderen Beispielen mehrfach gezeigt, ist die Halogensilanabspaltung aus derartig aminosubstituierten Verbindungen bisher nur in Ausnahmefällen erfolgreich gewesen.

Jedoch führte die in Gl. (6.11) dargestellte, mehrstufige Synthese zum Erfolg.



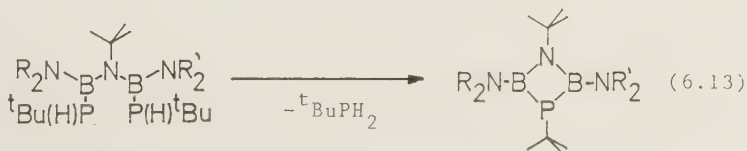
Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigt, daß bei der äquimolaren Umsetzung die Zwischenstufe B nicht nachweisbar ist, da im protonengekoppelten Spektrum kein PH-Dublett auftritt. Der aufgearbeitete Ansatz besteht aus einem Gemisch aus dem Ausgangsmaterial A und der Ringverbindung C. Führt man hingegen die Reaktion im Molverhältnis 1:2 nach Gl. (6.12) durch, erhält man, das Azaphosphadiboretidin, symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituiert, in hohen Ausbeuten.



Die spektroskopischen Daten von 103 und 104 sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Der Reaktionsverlauf läßt sich dahingehend interpretieren, daß das $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ die mutmaßliche Zwischenstufe B rascher metalliert, als A phosphaniiert, sodaß der Ringschluß schnell erfolgt.

Die ebenfalls denkbare Möglichkeit, daß aus dem disubstituierten Produkt, $^t\text{BuPH}_2$ zum Ringschluß abgespalten wird, ist unwahrscheinlich.

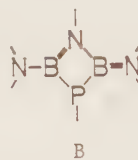
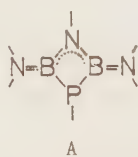


6.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

6.3.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Die symmetrische Verbindung 103 zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta^{11}\text{B}$: 44.1, während man für den unsymmetrisch

substituierten Ring 104 mit 41.4 und 37.9 erwartungsgemäß zwei Signale beobachtet, wobei auch das tmp-substituierte Bor-Atom besser abgeschirmt ist als in 103. Die Unterschiede müssen in einer unterschiedlichen BN- π -Rückbindung begründet sein. In beiden Molekülen ist, wie aus dem identischen Tieffeld-Shift der quarternären Kohlenstoff-Atome C2,6 des tmp-Ringes im ^{13}C -NMR zu ersehen ist, dessen Beitrag zu BN-Rückbindung nur schwach, sodaß für 103 im Extremfall die Grenzformel A und für 104, B die Situation beschreiben.



Deutliche Unterschiede zeigen auch die ^{31}P -NMR-Spektren. So ist in 103 der Phosphor verglichen mit dem unsymmetrischen Vertreter 104, um 15 ppm entschirmt, was, spekulativ, einer gewissen π -Beteiligung des Phosphors in 103 zugeschrieben werden kann.

6.3.1.2 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten

Aus der Nichtäquivalenz der Kohlenstoff-Atome C2,6 und C3,5, sowie 4 Signalen für die Methylgruppen des tmp-Substituenten im ^{13}C -NMR-Spektrum, ist schon in Lösung eine planare Vierringstruktur für 103 und 104 auszuschließen. Die schon erwähnte chemische Verschiebung der quartären C-Atome C2,6 und C9 der N- ^tBu -Gruppe, deutet eine erhebliche Verdrillung der tmp-Substituenten an, während die Entschirmung des CH-Kohlenstoffs der Isopropylgruppe und die außerdem dort auftretenden breiten Signale für Rotationshinderung und eine starke BN- π -Rückbindung sprechen¹⁴⁷⁾. Die ^1H -NMR-Spektren sind eindeutig und stehen mit der postulierten Vierring-Struktur in Einklang.

6.3.1.3 IR-Spektren

In Abbildung 54 und 55 sind die IR-Spektren von 103 und 104 dargestellt. Während für 103 die BN-Bande bei $1480/1450\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden könnte, liegt sie für 104 mit $1490/1470\text{ cm}^{-1}$ nur unwesentlich hochfrequent verschoben.

Abb. 54 IR-Spektrum von $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$ 103, (als Nujol-Hostaflonsuspension).

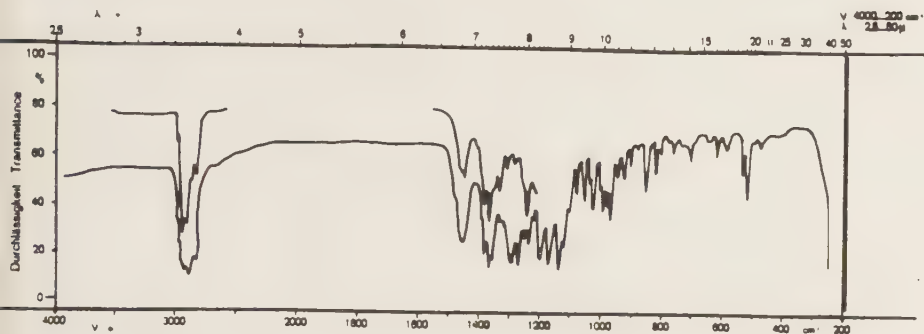
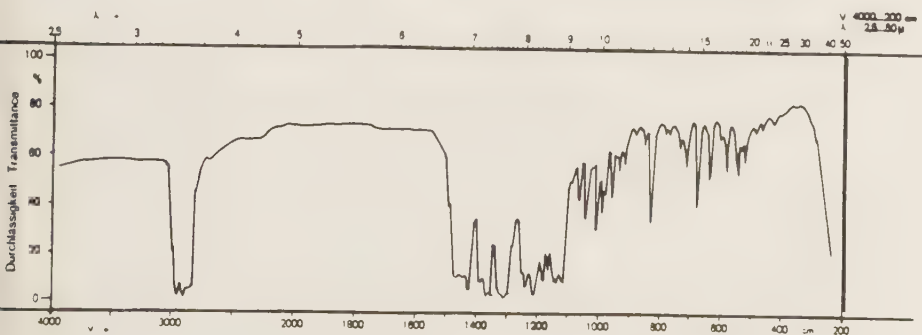


Abb. 55 IR-Spektrum von $(\text{tmpB})(^i\text{Pr}_2\text{NB})(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$ 104, (als Nujol-Hostaflonsuspension).

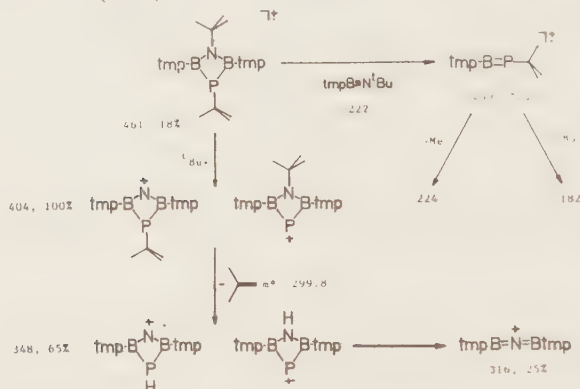


6.3.1.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Im Schema 11 ist der massenspektroskopische Zerfall des symmetrischen Azaphosphadiboretidins 103 dargestellt. Der Basispeak des Spektrums resultiert aus der Abspaltung eines tert.-Butylradikals aus dem Molekül-Ion, für das berechnetes und beobachtetes Isotopenmuster hervorragend übereinstimmen. Erwähnenswert ist noch das Bruchstück der Masse 316, das als Entphosphorylierungsprodukt, bei dem die schwächsten Bindungen

des Rings gebrochen werden, anzusehen ist. Zu einem geringen Prozentsatz beobachtet man Cycloreversion des Ringes zu dem Fragment der Masse 239, mit BP-Doppelbindung.

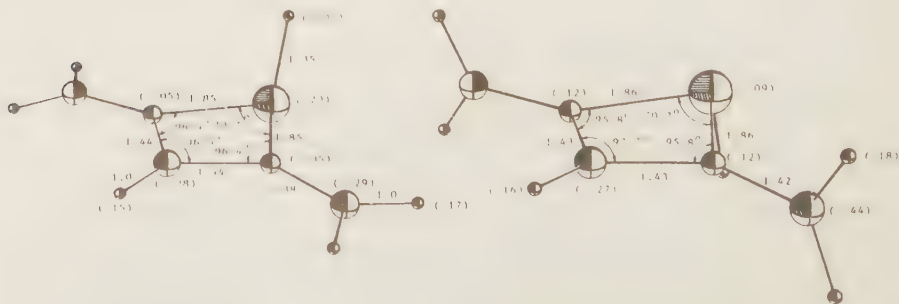
Schema 11 Zerfall des 1-Aza-3-Phospha-2.4-diboretidins 103.
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B).



6.3.2 Vergleich der aus MNDO-Berechnungen erhaltenen Struktur, mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse am 1-Aza-3-phospha-2.4-diboretidin, 103.

Die Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse der MNDO-Berechnungen am Grundkörper, einmal mit maximaler BN- π -Rückbindung, bzw. orthogonaler Einstellung der NH_2 -Gruppen.

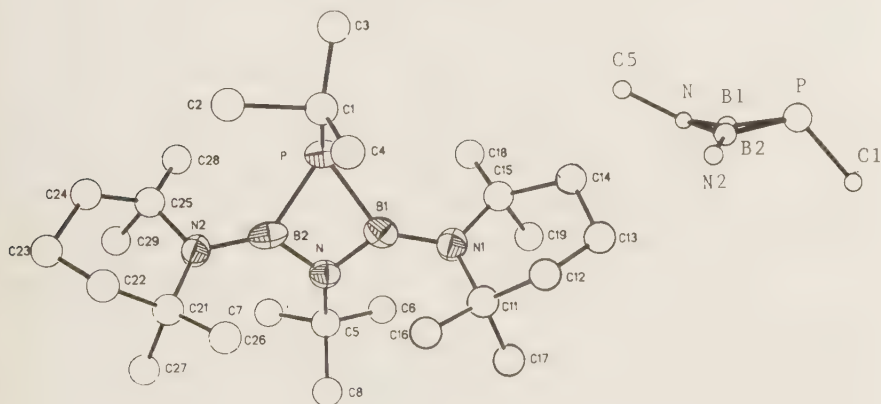
Abb. 56 Berechnetes Modellmolekül $(\text{H}_2\text{NB})_2(\text{NH})\text{PH}$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkel (in Grad); mit orthogonaler Fixierung der exocyclischen H_2N -Gruppen.



Wie aus den dargestellten Ergebnissen zu ersehen ist, beeinflußt die durchgeführte Variation nur den exocyclischen BN-Abstand, verändert aber das, in beiden Varianten planare Vier-
ringgerüst, nicht signifikant. Die BP-Bindungslänge wird mit 1.86 Å sicherlich zu kurz berechnet ⁶⁰⁾.

Die experimentell bestimmte Topologie, insbesondere die Ringkonformation zeigt der Molekülplot in Abbildung 57. Das Azaphosphadiboretidin 103 kristallisiert aus Hexan in farblosen Würfeln, der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Abb. 57 Molekül-Plot des Azaphosphadiboretins 103



Die Strukturanalyse bestätigt die aus den NMR-Spektren vorhergesagte, nicht planare Ringstruktur. Die Abwinkelung entlang der B-B-Achse beträgt 20 °, der Dachwinkel ist mit 160 ° beachtlich.

Da die Struktur an der P^tBu-Gruppe fehlgeordnet ist, soll nur das B₂NP-Ringgerüst näher betrachtet werden. Der Ringinnenwinkel am Phosphor ist mit 69.3° sehr spitz, während am gegenüberliegenden Stickstoff mit 98.7° eine deutliche Aufweitung vom rechten Winkel zu registrieren ist. Mit 93.5° findet man an den beiden Bor-Atomen nahezu einen rechten Winkel. Im Trend der Winkel liegen hier die Ergebnisse der MNDO-Rechnung durchweg in einem tolerierbaren Rahmen. Die beiden Bor-Phosphor-Abstände, die innerhalb der beträchtlichen Standardabweichungen

identisch sind, sind mit 1.978 Å länger als in den Diphosphadiboretanen 87 und 90. Der Unterschied im Abstand der beiden BN-Bindungen zum Ringstickstoff übersteigt die Fehlergrenze. Der gemittelte Abstand von 1.475 Å ist länger als zu den exocyclischen Stickstoffatomen, dessen durchschnittlicher Abstand 1.445 Å beträgt. Diese BN-Abstände sind vergleichbar mit denen des Azadiboretidins ¹²⁴⁾, wobei, wie auch dort die tmp-Ebenen mit 45.3 bzw. 47.0° gegen die Vierringebeine verdrillt stehen.

Tabelle 16 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) des Azaphosphadiboretidins 103.
(Die Bezeichnung der Atome erfolgt wie in Abb. 57).

Bindungslängen:

P-B1: 1.969(10)	N1-B1: 1.432(12)
P-B2: 1.965(10)	N2-B2: 1.457(12)
N-B1: 1.481(12)	N-C5: 1.523(10)
N-B2: 1.468(12)	P-C1: 1.924(9)

nicht bindende Abstände:	B1-B2: 2,238
	N-P : 2.527

Bindungswinkel:

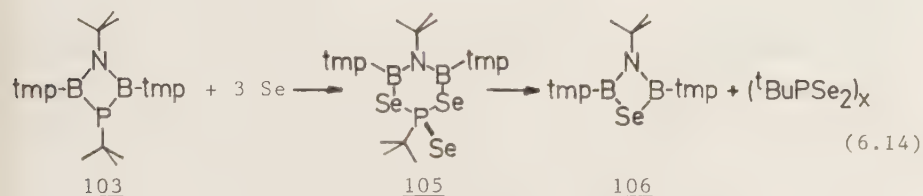
B1-N-B2: 98.7(7)	N-B1-P: 93.1(5)
B1-P-B2: 69.3(4)	N-B2-P: 93.7(6)

6.4 Reaktivität des 1-tert.-Butyl-3-tert.-butyl-2.4-bis-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphadiboretidins 103

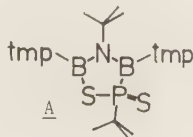
6.4.1 Umsetzung mit Selen

Im Hinblick auf die, beim Azaphosphaboriridin 96, beschriebenen Ergebnisse, besteht hier die Chance, das Chalkogen formal in beide BP-Bindungen des Azaphosphadiboretidins, zu einem Hetero-Borazin zu insertieren und gleichzeitig den Phosphor zu einem λ⁵-Vertreter zu oxidieren.

Aus praktischen Gründen, der vereinfachten NMR-spektroskopischen Zuordnung, wurde Selen den anderen Chalkogenen vorgezogen. Die Reaktion nimmt aber, wie in Gl. (6.14) dargestellt, einen veränderten Verlauf. Das Heteroborazin 105, das nicht isoliert und auch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann, ist mutmaßliche Zwischenstufe auf dem Wege des erhaltenen 1.3.2.4-Selenaazadiboretidin 106 ¹⁴⁸).

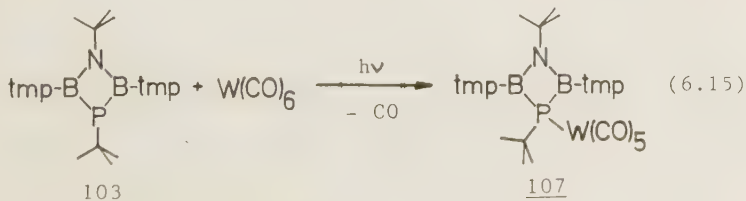


Die spektroskopischen Daten von 106 sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Das restliche 'Bruchstück' $(\text{tBuPSe}_2)_x$, kann in Lösung nicht nachgewiesen werden, zwischen +150 und -150 ppm tritt im ^{31}P -NMR kein Signal auf, es wird höchstwahrscheinlich als Polymeres, zusammen, mit den, bei Selenumsetzungen immer auftretenden unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Versuche, mit Schwefel das einfache Insertionsprodukt A zu erhalten, waren nicht erfolgreich.



6.4.2 Umsetzung mit Wolframhexacarbonyl

Bei der direkten Bestrahlung von 103 mit der äquimolaren Menge Wolframhexacarbonyl in Pentan, wird bei RT innerhalb von 75 min. ein Äquivalent Kohlenmonoxid abgespalten und der Phosphan-Komplex gebildet.

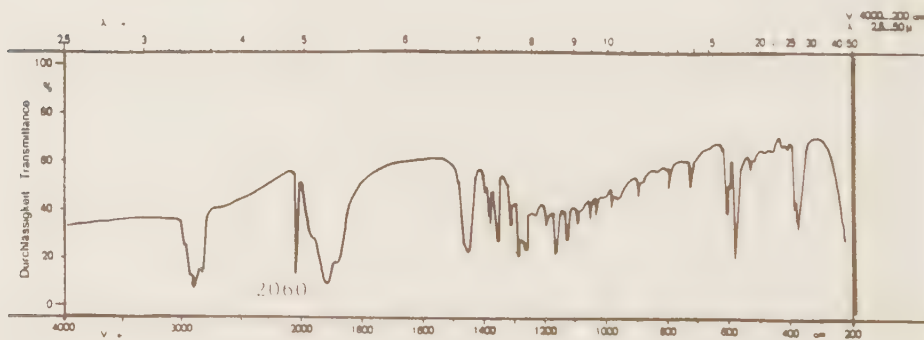


Der Pentacarbonylwolfram-Komplex 107 wird als braunes Pulver, nach Umkristallisation in geringer Ausbeute erhalten. Seine NMR-spektroskopischen Daten enthält Tabelle 15.

6.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist das Signal im Vergleich mit 103 leicht zu niedrigeren Frequenzen gewandert, während der Phosphor mit -21.4 ppm im Vergleich zu 103 entschirmt ist. Das Signal besitzt mit 150 H eine so große Linienbreite, daß ^{183}W -Satelliten nicht mehr beobachtet werden können. Abbildung 58 zeigt das IR-Spektrum. Der Carbonylbereich ist außer der abgesetzten Bande bei 2060 cm^{-1} schlecht aufgelöst; bei 380 cm^{-1} ist die Wolfram-Kohlenstoffschwingung zu erkennen.

Abb. 58 IR-Spektrum von $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ 107, (als Nujol-Hostaflonsuspension).



6.4.3 Umsetzung mit Methyljodid

Während des Azaphosphaboriridin 96, sich mit Methyljodid nicht zum cyclischen Phosphonium-Salz umsetzen läßt, findet beim Azaphosphadiboretidin 103 die Quarternisierung des λ^3 -Phosphors ohne Abbau des Ringgerüsts statt.



Das cyclische Phosphonium-Salz 108 wird als farbloses, kristallines Pulver erhalten, seine spektroskopischen Daten sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

6.4.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Das ^{11}B -NMR-Signal ist mit 37.7 ppm besser abgeschirmt als in 103, während das ^{31}P -NMR-Signal mit 3.9 ppm bei höheren Frequenzen, in der typischen Region der Phosphonium-Salze liegt. Die erhebliche Signalbreite des Signals, von 160 Hz, repräsentiert die gestörte Symmetrie und den Einfluß des Bor-Quadrupolmoments.

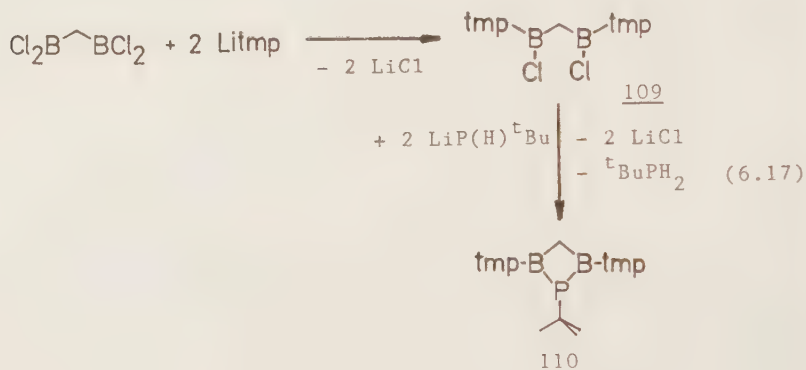
Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für den tmp-Substituenten weiterhin wie in 103, Signalpaare beobachtet. Dies läßt ebenfalls einen abgeknickten Ring vermuten.

6.5 Das 1.2.4-Phosphadiboretan

Der Ersatz der NR-Gruppierung im Ring des Azaphosphadiboretidins gegen die isoelektronische CR_2 -Gruppe, führt zum 1.2.4-Phosphadiboretan, einem Heterocyclus, den man formal aus der (2+2)-Cycloaddition des Boraphosphens mit dem Methylenboran, entstanden denken könnte.

Bei Berücksichtigung der bereits zur Synthese des Azaphosphadiboretidine, erfolgreichen Synthesestrategie, sollte aus einem entsprechend funktionalisierten Diborylmethan, als B_2C -Baustein, der Phosphor, als Metall-Phosphid eingestzt, im letzten Schritt zum Ringschluß führen.

Das Bis(dichlorboryl)methan $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ ⁸⁹⁾ reagiert gemäß Gl. (6.17) mit 2 Äquivalenten Lithium-(2.2.6.6-tetramethylpiperidid, glatt zum entsprechenden Substitutionsprodukt, dem Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino-chlorboryl)methan 109, das als funktionalisierter B_2C -Baustein mit 2 Äquivalenten $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ unter LiCl - und tert.-Butylphosphanabspaltung das 1.2.4 Phosphadiboretan 110 liefert.



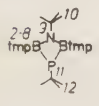
Der B_2CP -Heterocyclus 110 wird als beigegelbes Pulver erhalten, die spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 15.

6.5.1 Spektroskopische Charakterisierung

6.5.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen von 42.6 ppm für 109 und 52.7 ppm von 110, stehen für tmp-substituierte Vertreter, mit den postulierten Strukturen in Einklang. Im Vergleich zu dem Azaphosphadiboretidin 103, ist das Phosphor-Atom in 110 mit -32.2 stärker entschirmt. Dies aber einem gewissen π -Anteil in der BP-Bindung zuzuschreiben, erscheint, bei Unkenntnis der Röntgenstruktur, spekulativ.

Tabelle 15 ^{11}B - ^{31}P - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der 1-Aza-2-phospha-2.4-diboretidine und deren Umsetzungsprodukte, sowie des 1.2.4-Phosphadiboretans.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
	44.1 f) (380)	-43.4 (75)	54.8 C9 54.4 C2,6 a) 53.8 C3,5 40.8 C7,8 18.6 C4 18.0 C4 29.1 34.9 C7,8 35.1 25.8	1.78 tmp 1.44 tmp 1.48 N ^t Bu 1.49 P ^t Bu e)	a) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 1.7 Hz b) $^4\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 1.7 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.2 Hz d) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 16.0 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 12.0 Hz f) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{B}_{\text{ber.}}$: 70 Hz
	37.9 B ₁ 41.4 B ₂	-58.3 (80)	53.7 C9 53.2 C2,6 a) 51.1 C13 42.3 C3,5 39.3 C7,8 18.7 C4 35.8 31.3 C7,8 31.2 29.1	1.78 tmp 1.33 tmp 4.30 1Pr 1.36 1.42 N ^t Bu 1.41 P ^t Bu e)	a) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 1.7 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 18.0 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 8.8 Hz d) $^4\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 2.0 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 9.8 Hz
	43.8 a) (485)		56.2 C9 52.7 C2,6 38.0 C3,5 18.5 C4	1.54 tmp 1.31 1.50 tBu	a) $\delta^{77}\text{Se}$: 253.0 (breit)
	37.7 (580)	3.9 (160)	60.9 C9 57.2 C2,6 56.1 C3,5 41.2 C7,8 37.9 C4 16.6 C4	1.72 tmp 1.27 1.44 N ^t Bu c) 1.50 P ^t Bu d) 1.35 CH ₃ d)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 80.0 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 27.0 Hz c) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.7 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 18.8 Hz
	42.2 (400)	-21.4 (150)	56.2 C2,6 55.4 C3,5 54.6 C9 40.2 C7,8 38.9 C4 16.5 C4 34.2 C7,8 29.6	1.52 tmp 1.33 1.48 v ^t Bu c) 1.42 P ^t Bu e)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 40.4 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 37.0 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.1 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 3.0 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.2 Hz
	42.6 (410)		55.6 C2,6 35.9 C3,5 14.8 C4 32.1 C7,8	1.78 CH ₂ 1.53 tmp 1.49	
	52.7 f) (590)	-32.2 (43)	56.7 C2,6 41.3 C3,5 16.3 C4 34.1 C7,8 a)	1.55 tmp 1.47 1.46 tBu d) 2.31 CH ₂ e)	a) $^4\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.7 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 26.0 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 11.2 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 10.0 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 7.9 Hz f) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{B}_{\text{ber.}}$: 62 Hz

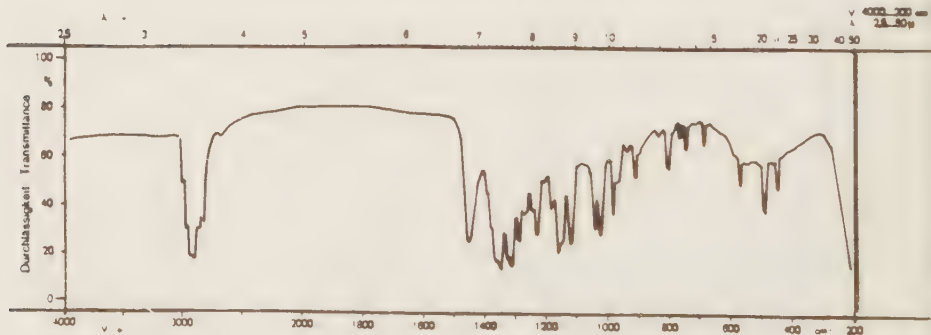
6.5.1.2 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten

Diese Daten des tmp-Substituenten in 109 sind nahezu identisch mit denen des tmp- BCl_2 ; der borgebundene Kohlenstoff zeigt eine normale Verschiebung bei 27.8 ppm. Für 110 zeigen C2,6 bzw. C3,5 des tmp-Ringes jeweils nur ein Signal, auch die Methylkohlenstoff-Atome C7,8 zeigen ein Singulett. Dies könnte als Hinweis auf einen planaren Ring gewertet werden. Die Entschirmung der Kohlenstoffatome C2,6 spricht für eine beträchtliche BN- π -Rückbindung. Die Protonen-NMR-Daten sind problemlos zuzuordnen.

6.5.1.3 IR-Spektrum

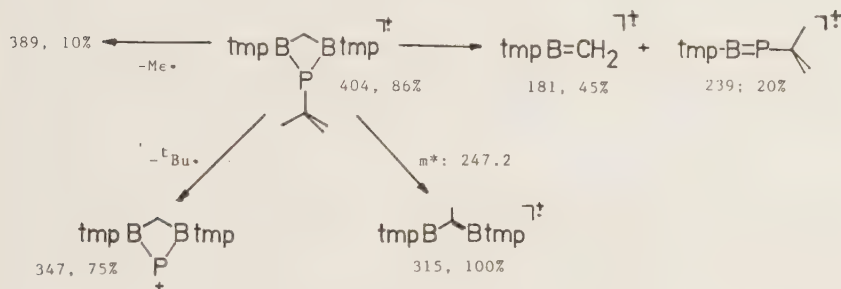
In Abbildung 59 ist das IR-Spektrum von 110 dargestellt. Die Zuordnung der intensiven Bande bei 1465 cm^{-1} als BN-Schwingung ist wegen des Fehlens der ^{10}B -Isotopenschulter nicht eindeutig.

Abb. 59 IR-Spektrum von $(\text{tmpB})_2(\text{P}^t\text{Bu})\text{CH}_2$ 110, (als Nujol-Hostaflonsuspension).



6.5.1.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Das Schema 12 zeigt die Fragmentierung von 110. Für sämtliche aufgeführten Bruchstücke stimmen berechnetes und gefundenes Isotopenmuster hervorragend überein. Dominiert wird das Spektrum, neben dem intensiv auftretenden Molekül-Peak, vom $(\text{M}-^t\text{Bu})^+$ -Kation.

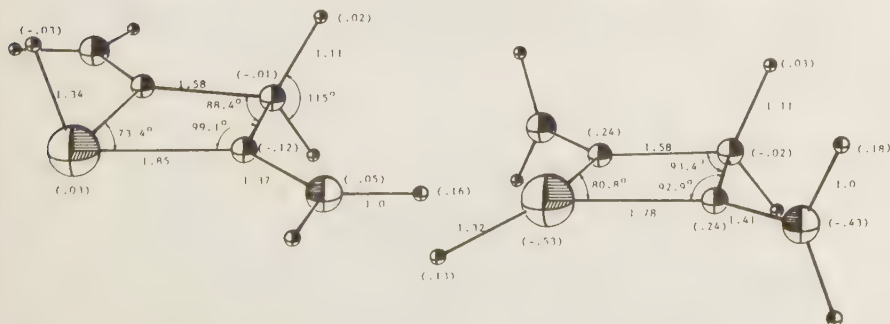
Schema 12 Zerfall des 1.2.4-Phosphadiboretans 110(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B).

Auch hier tritt, ähnlich wie beim Zerfall des Azaphosphadiboretidins 103 und dem 1.2.4-Azadiboretidin ¹²⁴⁾ ein $(\text{tmp B})_2\text{E}^+$ -Bruchstück ($\text{E} = \text{CH}, \text{N}$) auf, das durch Bruch der schwächsten Bindungen der jeweiligen Ringe entsteht.

6.5.2 MNDO-Resultate am 1.2.4-Phosphadiboretan-Grundkörper

Die Abbildung 60 zeigt die Ergebnisse der geometrieoptimierenden Berechnungen, wobei durch Variation des Winkels, den die exocyclische, borgebundene NH_2 -Gruppe zur Ringebene einnimmt, eine $\text{BN}-\pi$ -Überlappung in 60 optimal erlaubt; während sie in 60a maximal gestört ist.

Abb. 60 Berechnetes Modellmolekül $(\text{H}_2\text{NB})_2(\text{PH})\text{CH}_2$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkeln (in Grad); 60a mit orthogonaler Fixierung der exocyclischen H_2N -Gruppen.

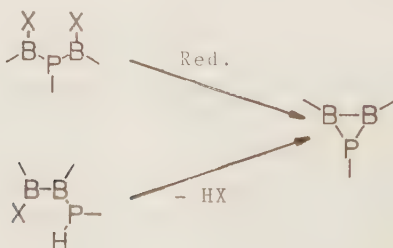


Neben der Beeinflussung der BN-Bindungslänge wird bei der Variation auch das Ringgerüst signifikant verändert. So verkürzt sich in Abb. 60a der berechnete BP-Abstand von $1.84 \text{ \AA}$ auf $1.78 \text{ \AA}$ was dann in Realität etwa einem Abstand von $1.86\text{--}1.88 \text{ \AA}$ entsprechen dürfte⁶⁰⁾. Im Zuge dieser Bindungsverkürzung wird auch die Geometrie des Phosphor-Atoms trigonal-planar, wobei die Ringinnenwinkel an P und C aufweiten, während sich am Bor nahezu der rechte Winkel einstellt. Als Konsequenz aus diesen beiden Modellen gilt festzuhalten, daß bei diesem Vierring, durch Störung der BN- π -Rückbindung, der Phosphor zur π -Ab-sättigung des Bors gezwungen wird. Dies ist auch beim Vergleich der, in Klammern notierten Nettoladungen, abzulesen.

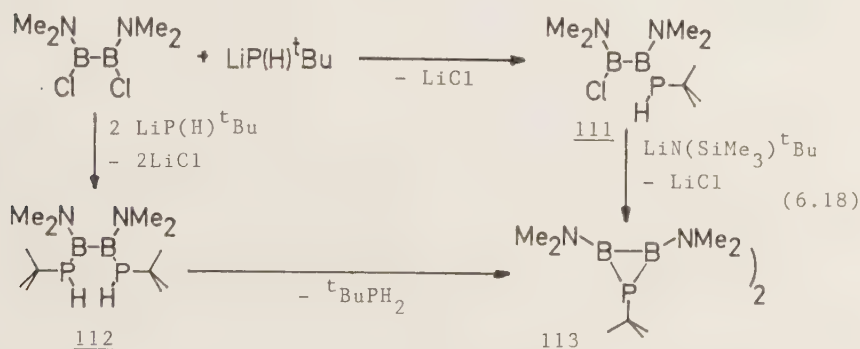
6.6 Versuche zur Darstellung eines Phosphadiborirans¹⁴⁹⁾

Theoretische Untersuchungen, die am Grundkörper, dem $(\text{HB})_2\text{PH}$ durchgeführt wurden, besagen, daß es sich um ein planares Molekül (trigonal-planarer Phosphor), mit extrem kurzen BP-Bindungen handeln soll¹⁵⁰⁾. Eigene MNDO-Rechnungen bestätigen, auch für den aminosubstituierten Vertreter $(\text{H}_2\text{NB})_2\text{PH}$ diese Voraussetzungen.

In Analogie zum Cyclopropenylium-Kation, könnte hier in einem quasi-aromatischen System, eine BP-Bindung mit gewissem Mehrfachbindungsanteil stabilisiert werden. Von der Synthesekonzeption, besteht die Möglichkeit, im letzten Schritt den Ring-schluß zwischen den beiden Bor-Atomen, oder zwischen Bor und Phosphor durchzuführen, wobei der zweite Weg experimentelle Vorteile besitzt und daher beschritten wurde.



1.2-Dichlor-1.2-bis(dimethylamino)diboran (4) reagiert, wie in Gl. (6.18) dargestellt, mit einem bzw. zwei Äquivalenten P-Lithio-tert.-butylphosphan, zum Mono-oder Disubstitutionsprodukt 111 und 112. Das Monosubstitutionsprodukt 111 zersetzt sich beim Versuch der Destillation im Diffusionspumpenvakuum teilweise in 112 und $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$.



Das 1.2-Bis(tert.-butylphosphino)-1.2-bis(dimethylamino)diboran (4) 112, spaltet aus der Substanz bei RT, innerhalb von 4 Wochen quantitativ $^t\text{BuPH}_2$, zu einem Produkt ab, dessen spektroskopische Daten mit der Verbindung 113 identisch sind, die bei der HCl-Abspaltung aus 111 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$, gemäß Gl. (6.18) erhalten wurde.

Die bei den verschiedenen Reaktionsvarianten erhaltenen, gelb-orangen Kristalle schmelzen bei $100\text{--}105^\circ\text{C}$, wodurch eine Dreiringstruktur, wie letztlich das Massenspektrum zeigt, für 113 ausgeschlossen werden kann. 113 besitzt Sechsringstruktur.

6.6.1 Spektroskopische Charakterisierung

6.6.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Für das 1-tert.-Butylphosphino-2-chloro-1.2-bis(dimethylamino)diboran (4) 111, findet man im ^{11}B -NMR mit 40.9 und 50.0 ppm zwei Signale, wobei, das den Phosphanrest tragende

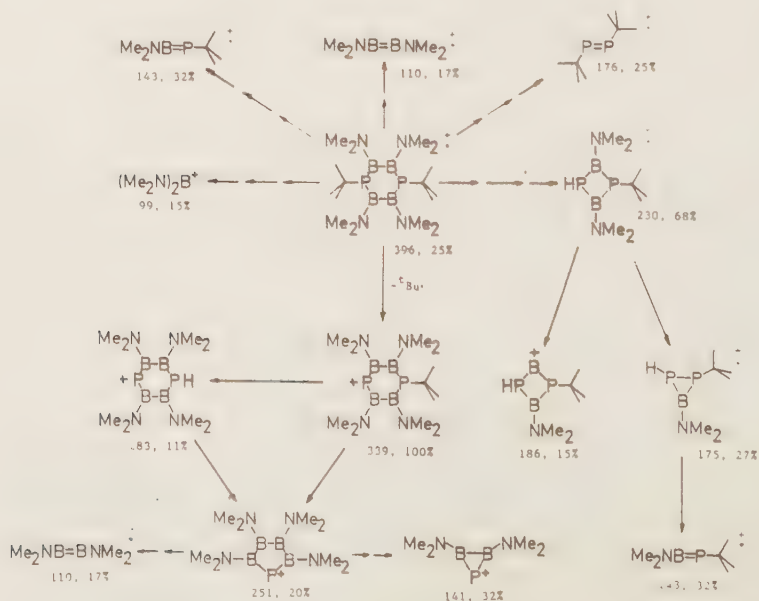
Bor-Atom entschirmt ist. In 112 und 113 findet man mit 50.9 und 54.3 ppm erwartungsgemäß für die Bor-Atome nur noch ein Signal, dabei zeigt die acyclische Verbindung 112 eine etwas bessere Abschirmung.

Im ^{31}P -NMR unterscheiden sich 111 und 112 mit $\sigma^{31}\text{P}$: -58.9 und -56.3 und $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 224.3 bzw. 225.6 Hz nur wenig voneinander. Dagegen ist die für 113 gemessene Verschiebung von -76.9 ppm eigentlich typisch für Phosphor-Dreiringe.

6.6.1.2 ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten

Die ^{13}C -bzw. ^1H -NMR-Spektren von 111 und 112 entsprechen den Strukturvorschlägen. Auffälligstes Kriterium des ^{13}C -Spektrums von 113 sind nicht die chemischen Verschiebungen, sondern der Befund, daß die Kohlenstoff-Atome der Dimethylamino-Gruppe unterschiedlich große Kopplungskonstanten zum Phosphor zeigen, was auf eine starre BN-Bindung mit optimaler BN-Rückbindung und damit cis-trans-Fixierung, mit entsprechenden Kopplungen schließen läßt.

Schema 13 Zerfall des Diphospha-tetraborans $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$ 113 (m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B).



6.6.1.3 Massenspektroskopische Untersuchung

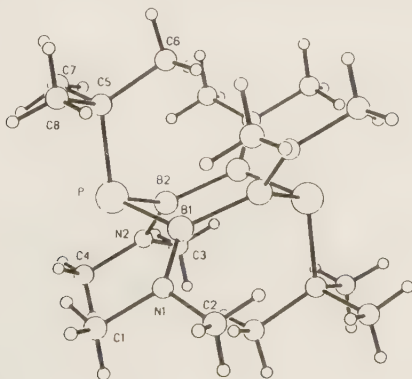
Im Schema 13 ist die Fragmentierung von $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$ 113 dargestellt. Das berechnete und gefundene Isotopenmuster des Molekül-Ions sind nahezu identisch. Da im Spektrum keine metastabilen Peaks beobachtet werden, sollen die vorgeschlagenen Zerfallswege nicht weiter kommentiert werden.

6.6.2 Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{BuP})_2$, 113.

Da es kaum Röntgenstrukturen von Bor-Phosphor-Heterocyclen gibt und über die Konformation des Ringgerüsts von 113, also Sessel-, Wanne-, Twist-Form, anhand der spektroskopischen Daten nicht entschieden werden kann, wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt.

Die Verbindung kristallisiert triklin, in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle.

Abb. 61 Molekül-Plot des Diphospha-tetraborans 113.



Der Sechsring liegt, wie aus dem Molekülplot in Abbildung 61 zu ersehen in Sesselform vor; die tert. Butylgruppen stehen also trans zueinander. Die beiden BP-Abständen sind mit 1.990 bzw. 1.960 Å innerhalb der Standardabweichungen verschieden und vergleichsweise lang; während der Bor-Bor-Abstand mit 1.697 Å im normalen Bereich liegt ¹⁵¹).

Bei den in Tabelle 18 zusammengestellten wichtigsten Bindungslängen und -winkeln erfolgte die Nummerierung wie im Molekülplot (Abb. 61).

Tabelle 18 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) des Diphospha-tetraborans (Me_2NB)₄(P^tBu)₂ 113. (Die Bezeichnung der Atome entspricht Abb. 61).

Bindungslängen:

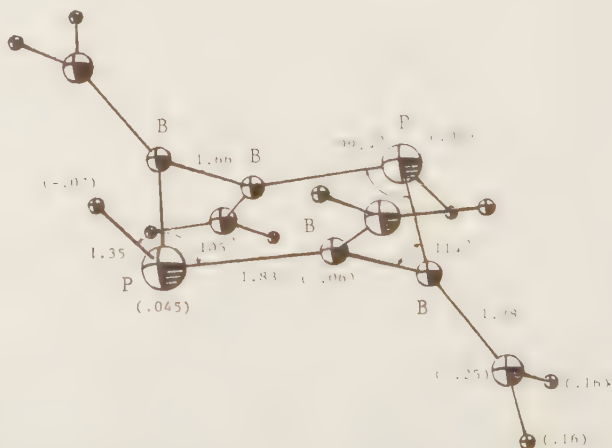
P-B1	1.990(5)
P-B2	1.960(9)
P-C5	1.916(9)
B1-N1	1.391(9)
B1-B2a	1.693(11)
B2-N2	1.410(9)

Bindungswinkel:

B1-P-B2	98.1(3)
B1-P-C5	105.6(3)
B2-P-C5	106.0(4)
P-B1-N1	116.5(5)
P-B1-B2a	118.5(4)
N1-B1-B2a	124.5(5)
P-B2-N2	117.3(6)
P-B2-B1a	119.6(5)
N2-B2-B1a	122.7(7)

Der nach der MNDO-Methode berechnete Grundkörper (H_2NB)₄(PH)₂ ist in Abbildung 62 dargestellt.

Abb. 62



Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur. Der Sechsring liegt in der Sesselform vor, die Phosphor-Wasserstoffe sind zueinander trans orientiert. Die berechneten B-B-Abstände sind etwas kürzer, als die für 113 experimentell ermittelten. In der Modellverbindung sind alle BP-Abstände mit 1.826 Å gleich lang, fallen aber viel kürzer aus, als in 113 bestimmt ⁶⁰⁾.

6.7 Darstellung von 1.2-Bis(dimethylamino)-1.2-bis(bis(trimethylsilyl)phosphino)diboran (4) ¹⁴⁹⁾

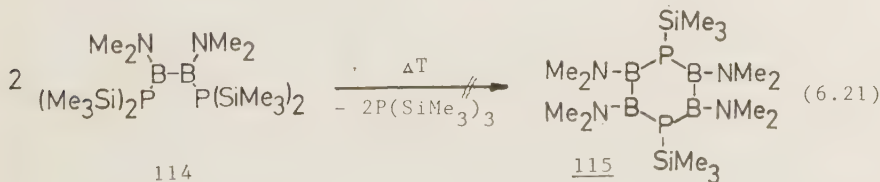
Neben der neuartigen Variation der $t\text{BuPH}_2$ -Eliminierung führt häufiger die thermische Abspaltung von Tris-trimethylsilylphosphan aus entsprechenden Vorstufen zur Bildung der Heterocyclen ^{126, 152)}.

In Anlehnung an die von FRITZ und HÖLDERICH durchgeführten Untersuchungen des Systems $\text{Me}_2\text{N-BCl}_2 / \text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$, wurde das um eine Me_2NB -Einheit größere 1.2-Dichlor-1.2-bis(dimethylamino)diboran (4) mit 2 Äquivalenten $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ umgesetzt; einerseits um die noch sehr kleine Palette der 1.2-Diphosphadiboran (4)-Verbindungen zu erweitern und zum andern dessen thermische Stabilität zu untersuchen.



Wie in Gl. (6.20) dargestellt, wird das disubstituierte Diboran 114 glatt erhalten. Es fällt in Form fasriger Kristalle an. Tabelle 17 enthält die spektroskopischen Daten.

Durch Erhitzen im Hochvakuum sollte aus 114 nach (6.21) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ abgespalten werden. Es könnte so der P-funktionelle Heterocyclus 115 entstehen.

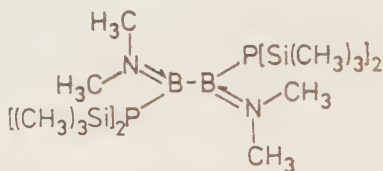


Mehrstündiges Erhitzen von 115 im Diffusionspumpenvakuum auf $140\text{--}160^\circ\text{C}$, führte jedoch zu keiner $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Abspaltung im Sinne von (6.21); bei 210°C destilliert das Edukt unzersetzt.

6.7.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die Lage des ^{11}B -NMR-Signals von 52.9 ppm ist vergleichbar mit 113 und $\text{Me}_2\text{NB}(\text{PPh}_2)\text{B}(\text{PPh}_2)\text{NMe}_2$ ¹⁴²⁾, während das ^{31}P -NMR-Signal mit -211.3 im typischen Hochfeldbereich der Silylphosphane liegt. Das ^{13}C -NMR von 115 zeigt ebenso, wie dessen Protonen-Spektrum das Vorliegen von zwei verschiedenen Methylgruppen an. Danach müßten die Me_2N -Gruppen fixiert, im Sinne von Abbildung 63 vorliegen. Bestätigt wird dies durch eine kleine cis- und eine große trans-Kopplung zum Phosphor.

Abb. 63

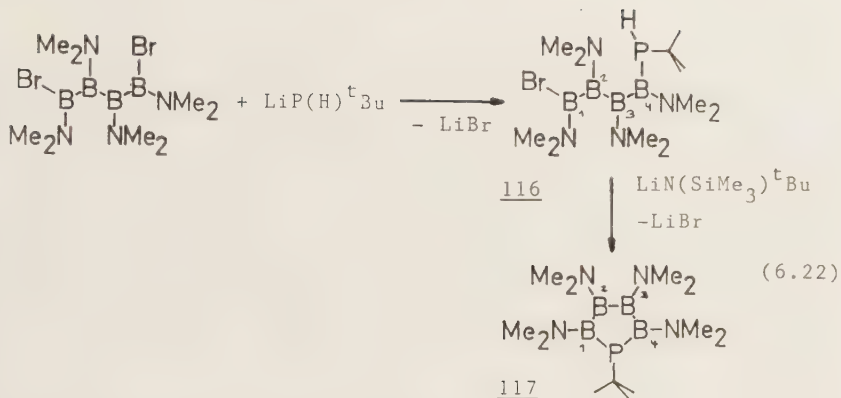


Im übrigen erscheint, speziell in diesem Fall, die in Abbildung 63 dargestellte trans-Anordnung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}$ -Substituenten dafür verantwortlich zu sein, daß keine $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ -Eliminierung thermisch induziert werden kann.

6.8 Darstellung eines Phospha-tetraborolans ¹⁴⁹⁾

In dieser hier bisher beschriebenen Reihe von Verbindungen ist noch kein Bor-Phosphor-Heterocyclus vertreten, dessen Verhältnis von Bor zu Phosphor-Atomen größer als 2:1 war. Mit dem, in einem Phospha-tetraborolan angestrebten Verhältnis von 4:1 sollte eines der möglichen Grenzsyste me synthetisiert und untersucht werden.

Das in einer mehrstufigen Synthese darstellbare 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrakis(dimethylamino)tetraboran, läßt sich gemäß (6.22) mit einem Äquivalent $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ in das Monosubstitutionsprodukt 116 überführen.



116 wird als hellorange, viskose Flüssigkeit erhalten, das von $\text{LiN(SiMe}_3)^t\text{Bu}$ zum Phospha-tetraborolan 117 dehalogeniert wird. Dieses destilliert im Vakuum unzersetzt als orangerote, viskose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen langsam kristallisiert. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 116 und 117 sind in Tabelle 17 aufgelistet.

6.8.1 Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung

Für die acyclische Verbindung 116 erwartet man im ^{11}B -NMR aufgrund der unterschiedlichen Substitution 3 Signale; beobachtet werden nur 2, da die Signale der Ketten-Atome 2 und 3 mit dem bromsubstituierten Bor-Atom 1 zusammenfallen; deutlich abgesetzt davon liegt mit 54.1 ppm das phosphorsubstituierte Bor-Atom.

Im Phosphatetraborolan 117 erscheinen für die Bor-Atome zwei Signalgruppen. Die, der zentralen Einheit ($\text{B}_{2,3}$) liegen bei 54.5, während die der B_2P -Gruppierung ($\text{B}_{1,4}$) bei 59.2 ppm auftreten. Im Vergleich zu 116 sind alle Bor-Atome in 117 entschirmt, wobei B2 und B3 mit $\Delta\delta^{11}\text{B}$: 13 ppm stärker betroffen werden. Für die, verglichen mit dem Diphosphatetraboran $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$ 113 erkennbare Verschiebung zu höheren Frequenzen, der in 117 direkt an den Phosphor gebundenen Bor-Atome, muß eine, durch den Fünfring gestörte $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung und der erhöhte Bor-Anteil verantwortlich gemacht werden. Einen ebenfalls drastischen Abschirmungsverlust von 30 ppm, erfährt der Phosphor-Kern beim Übergang zur cyclischen Verbindung.

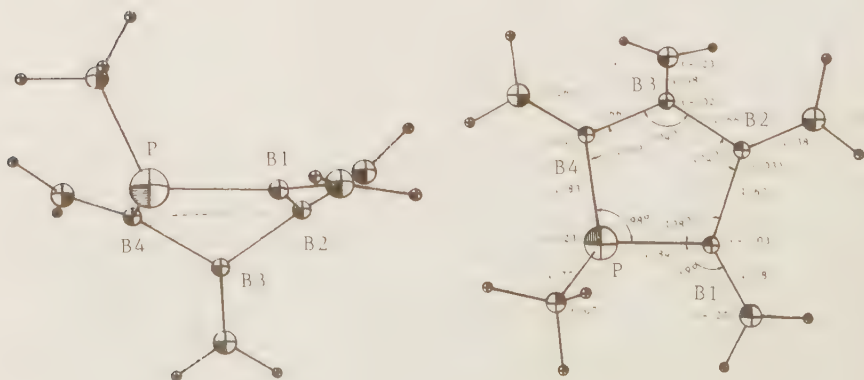
Im ^{13}C -Spektrum der acyclischen Verbindung 116, läßt sich nur die zum Phosphor benachbarte Dimethylamino-Gruppe wegen ihrer unterschiedlichen Kopplungskonstante eindeutig zuordnen. Die übrigen ^{13}C -Resonanzen der Dimethylamino-Gruppen finden sich zwischen 40-46 ppm. Ein wesentlich einfacheres ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für das Phosphatettraborolan 117: alle Dimethylamino-Gruppen sind anhand ihrer Kopplungskonstanten eindeutig zuordenbar. Das Protonen-Spektrum von 117 ist im Bereich der Me_2N -Gruppen komplex; die aus der Integration bestimmten Verhältnisse sind korrekt.

6.8.2 MNDO-Untersuchung am System $(\text{H}_2\text{NB})_4\text{PCH}_3$ und Vergleich mit der Kristallstrukturanalyse an $(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^t\text{Bu}$, 117

Obwohl die NMR-Daten von 117 widerspruchsfrei zugeordnet werden können, läßt sich zur Ringkonformation keine eindeutige Aussage treffen. Es wurde deshalb der aminosubstituierte Grundkörper des Phospha-tetraborolans, das $(\text{H}_2\text{NB})_4\text{PCH}_3$ mit der MNDO-Methode berechnet und mit der an 117 durchgeführten Röntgenstruktur, verglichen.

Abbildung 64 zeigt das Ergebnis der Berechnung.

Abb. 64 Berechnetes Modellmolekül $(\text{H}_2\text{NB})_4\text{PCH}_3$ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkel (in Grad).

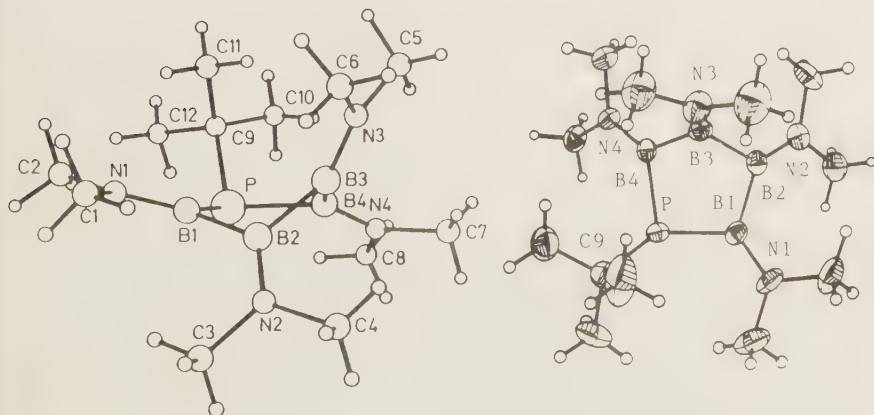


Das Ringgerüst von $(\text{H}_2\text{NB})_4\text{PCH}_3$ ist nicht planar, sondern zeigt eine Envelope-Konformation, wobei das Bor-Atom 3 aus der Ringebene herausragt. Der Amino-Substituent an B3 und der Phosphor-Substituent stehen trans zueinander; der Phosphor ist pyramidal konfiguriert. Alle B-B-Abstände im Ring sind gleich lang, ebenso die beiden $1.84 \text{ \AA}$ langen BP-Abstände ⁶⁰⁾.

Die Ringinnenwinkel des Fünfrings unterscheiden sich voneinander. Am Phosphor beträgt er 98° , während sie an den Bor-Atomen zwischen 104° und 108° variieren.

117 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, mit 2 Molekülen in der Elementarzelle, als orangerote Kristalle. Die Strukturanalyse bestätigt die aus den Spektren vorhergesagte Fünfringstruktur.

Abb. 65 ÖRTEP-Plot von $(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^t\text{Bu}$ 117. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome mit willkürlichem Radius.



Wie die Molekülplots in Abbildung 65 zeigen, ergeben sich, zu der berechneten Struktur, für das Ringgerüst signifikante Unterschiede. Es liegt nicht, wie berechnet, eine Envelope-Struktur, sondern quasi eine Twist-Konformation vor, wobei die Bor-Atome 1 und 3 unter- und oberhalb, der von B1, P und B4 aufgespannten Ebene liegen.

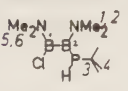
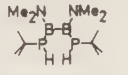
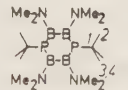
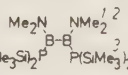
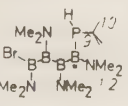
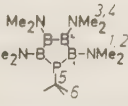
Tabelle 19 nennt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des Phospha-tetraborolans $(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^{\text{t}}\text{Bu}$ 117.

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) des Phospha-tetraborolans $(\text{Me}_2\text{NB})_4\text{P}^{\text{t}}\text{Bu}$ 117. (Die Bezeichnung der Atome entspricht Abb. 65).

Bindungslängen:		Bindungswinkel:	
P-C9	1.907(3)	C9-P-B1	115.0(1)
P-B1	1.958(3)	C9-P-B4	105.4(1)
P-B4	1.978(3)	B1-P-B4	93.7(1)
B1-B2	1.708(5)	P-B1-N1	127.7(3)
B2-B3	1.700(4)	P-B1-B2	105.1(2)
B3-B4	1.678(4)	N1-B1-B2	127.2(3)
B1-N1	1.401(3)	B1-B2-N2	128.8(2)
B2-N2	1.386(4)	B1-B2-B3	101.6(2)
B3-N3	1.397(4)	N2-B2-B3	128.0(3)
B4-N4	1.400(3)	B2-B3-N3	127.4(2)
		B2-B3-B4	101.4(2)
		N3-B3-B4	128.1(2)
		P-B4-B3	106.0(2)
		P-B4-N4	122.4(2)
		B3-B4-N4	130.4(3)

Die beiden BP-Abstände sind mit 1.958(3) bzw. 1.978(3) unterschiedlich lang. Ebenfalls unterschiedlich lang sind die B-B-Abstände, wobei der Abstand B3-B4 mit 1.678(4) am kürzesten ausfällt. Geringe Unterschiede in den Abständen findet man auch zu den exocyclischen Stickstoff-Atomen der Me_2N -Gruppen. Der Ringinnenwinkel am Phosphor ist mit 93.7° kleiner als berechnet, aufgeweitet sind sie dagegen an B1 und B4.

Tabelle 17 ^{11}B - ^{31}P - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten borreicher Bor-Phosphor-Heterocyclen.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
	40.9 B ₁ 50.0 B ₂	-58.9 a) (70)	46.2 C1 34.0 C4 c) 42.2 C2 37.8 C5 41.9 C3 b) 41.8 C6	2.68 -NMe ₂ 2.58 1.30 tBu d) 2.93 PH	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 224.3 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 14.6 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 10.3 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 12.0 Hz
	50.9	-56.3			
	54.3 (470)	-76.9 (50)	34.7 C1 a) 30.6 C2 b) 46.3 C3 42.4 C4	3.21 c) 2.79 -NMe ₂ 1.21 tBu d)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 12.4 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 13.8 Hz c) $^4\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 2.5 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.2 Hz
	52.9 (350)	-211.3 (30)	44.2 C1 a) 45.4 C2 b) 41.9 C3 c)	2.82 2.97 d -NMe ₂ 1.35 e)	a) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 19.9 Hz b) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.4 Hz c) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 11.0 Hz d) $^4\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 1.5 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 4.4 Hz
	54.1* 41.5	-74.0 a)	46.3 C1 34.0 C4 c) 43.2 C2 37.8 C5 40.1 42.4 C3-8 46.1 46.0	1.32 tBu d) 2.6-2.9 -NMe ₂ (m)	a) $^1\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 21.7 Hz b) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 13.3 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 6.0 Hz d) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.2 Hz
	59.2 B ₁ 54.5 B ₂	-34.2 (96)	46.2 C1 a) 45.0 C2 b) 46.9 C3,4 46.3	1.50 tBu e) 3.25 2.84 -NMe ₂ 2.90 2.85 f)	a) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 7.7 Hz b) $^3\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 14.6 Hz c) $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 15.5 Hz d) $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 11.7 Hz e) $^3\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 11.2 Hz f) $^4\text{J}^{31}\text{P}^1\text{H}$: 2.9 Hz

Phosphor-reiche BF-Heterocyclus

6.9 Synthese eines 1.4.2.3-Diphosphadiborolans

Das 1.4.2.3-Diphosphadiborolan-Funfringsystem stellt das Bindeglied dar, zwischen den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Diphospha-tetraboran 113 und dem Phospha-tetraborolan 117 einerseits, und den jetzt folgenden Bor-Phosphor-Heterocyclus mit erhöhtem Phosphoranteil.

Als Synthesebaustein für diesen Heterocyclus und für verwandte Verbindungen ist das Bis(tert.-butylphosphino)methan erforderlich, dessen Synthese über die selektive Alkylierung des Bis-(dichlorphosphino)methans 118 und anschließender Reduktion zu 119 erfolgt.



Bis(dichlorphosphino)methan 118, wurde erstmals von LUTSENKO und Mitarbeitern beschrieben ¹⁵³⁾, deren Vorschrift von verschiedenen Autoren mehrmals verändert und verbessert wurde. H. KARSCH berichtet dann über die Alkylierung von 118 mit tert.-Butyllithium zu 119, im Gemisch mit allen weiteren alkylierten Produkten ¹⁵⁴⁾, diese geben G. STELZER und Mitarbeiter teilweise zur Darstellung von 119 aus 118 ¹⁵⁵⁾. Jedoch sind die beschriebenen Vorschriften nicht detailliert; weshalb sie im experimentellen Teil explizit beschrieben werden.

Eine unveröffentlichte Notiz von G. STELZER, G. L. FRIEDMAN et. al., die $^t\text{BuP(H)CH}_2\text{P(H)}^t\text{Bu}$ 120, durch Hydrolyse von 119 als konzentrierter H_2O_2 -Lösung erhalten haben wollen ¹⁵⁶⁾, unterscheiden sich die in diesem Artikel angegebenen $^t\text{BuP(H)CH}_2\text{P(H)}^t\text{Bu}$ von denen von STELZER, dessen Daten bestätigt werden können.

Das in mäßigen Ausbeuten zugängliche Bis(dichlorphosphino)-methan $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{PCl}_2$ 118, reagiert bei tiefen Temperaturen mit 2 Äquivalenten tert.-Butylmagnesiumchlorid, wobei 119 nahezu frei von Nebenprodukten anfällt. Dies ist wichtig, da die Nebenprodukte nicht angetrennt werden können.

Die Reduktion von 119 mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether, ergibt insbesondere, wenn bei der Aufarbeitung überschüssiges LiAlH_4 mit alkalischem Wasser vernichtet wird, Ausbeuten bis zu 50%. Das Bisphosphan 120 läßt sich mit 2 Äquivalenten $^n\text{BuLi}$ /Hexan problemlos zu $^t\text{BuP}(\text{Li})\text{CH}_2\text{P}(\text{Li})^t\text{Bu}$ 120a metallieren.

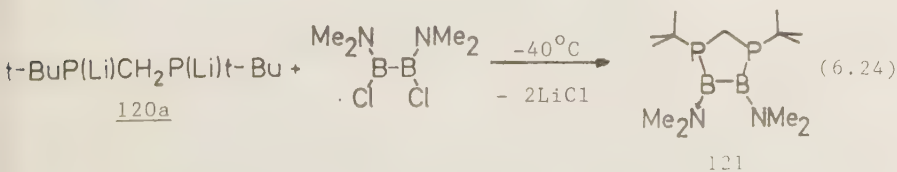
Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten von 119 und 120 sind mit Vergleichsdaten aus der Literatur in Tabelle 20 zusammengestellt. Für beide Verbindungen findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale, die den verschiedenen optischen Isomeren zugeordnet werden. Die Protonen- und ^{13}C -NMR-Spektren sind komplex und nicht nach 1. Ordnung auswertbar.

Darstellung eines 1.4.2.3-Diphosphadiborolans

Wie Eingangs angedeutet, sollte die Kombination einer Dibor- mit einer P_2C -Einheit, zu einem symmetrischen Fünfring führen, der zum einen als Teilfragment des Diphospha-tetraborans 113 bzw. als das um eine Methylen-Gruppe erweitertes 1.2.3.4 Diphosphadiboretan ¹³¹⁾ betrachtet werden kann.

Der neue Heterocyclus fällt in sehr guter Ausbeute bei der Umsetzung (6.24) an.



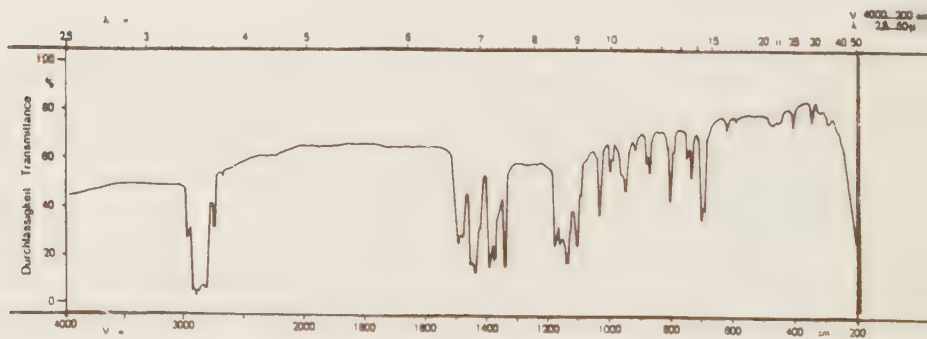
Das 1.4.2.3-Diphosphadiborolan 121 kristallisiert als farbloses Pulver analysenrein aus; seine NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

6.9.1 Spektroskopische Charakterisierung

Im ^{11}B -NMR zeigt 121 ein Signal bei 54.7 ppm. Dieser Wert fügt sich sehr gut in die Reihe der bisher beschriebenen bzw. zitierten Diphosphan-substituierten Bis(dimethylamino)diboran (4)-Verbindungen ein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 121 erscheint ein Signal bei -68.8 ppm. Diese, gute Abschirmung unterstützt die These, daß elektronisch, durch Dimethylamino-Gruppen gut abgesättigte Bor-Atome, in diesen Verbindungen mit einer Methyl-Gruppe vergleichbar sind. Im Fünfring ist der Phosphor stärker entschirmt als im Sechsring 113. Daher nimmt 121 unter den oben erwähnten Vergleichssystemen eine Mittelstellung ein. Die beobachteten ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten untermauern, den für das Diphosphadiborolan 121 gemachten Strukturvorschlag.

Abbildung 66 zeigt das IR-Spektrum von 121

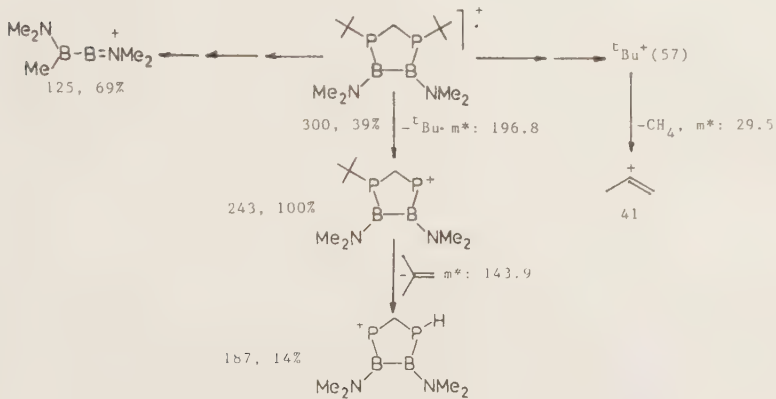
Abb. 66 IR-Spektrum des 1.4.2.3-Diphosphadiborolans 121, (in Nujol-Hostaflonsuspension).



6.9.2 Massenspektroskopische Untersuchung

Der Molekül-Peak von 121 ist im 70 eV-Spektrum, mit 30%iger relativer Intensität vergleichsweise intensiv. Den Basis-Peak bildet das Kation, das aus M^+ durch Abspaltung eines tert.-Butyl-Radikals hervorgeht. Das Spektrum ist relativ arm an Fragment-Ionen. Die wahrscheinlichen und weitgehend durch metastabile Signale gesicherten Zerfallswege sind in Schema 14 dargestellt. Für die angegebene Zusammensetzung der Ionen stimmen gefundenes und berechnetes Isotopenmuster überein.

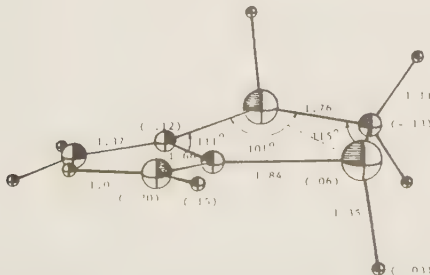
Schema 14 Zerfall des 1.4.2.3-Diphosphadiborolans 121.
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B).



6.9.3 MNDO-Rechnung am aminosubstituierten Grundkörper $(\text{H}_2\text{NB})_2(\text{PH})_2\text{CH}_2$

In Abbildung 67 sind die, aus der optimierenden MNDO-Berechnung erhaltenen Bindungslängen und -winkel im Molekülplot dargestellt (Nettoladungen in Klammern).

Abb. 67

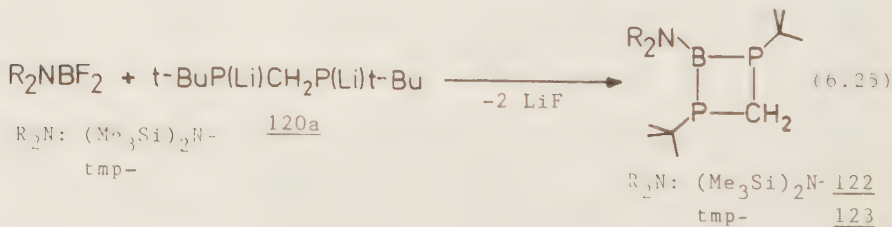


Der Fünfring ist symmetrisch und zeigt fast keine Envelope-Struktur, da die CH_2 -Gruppe nur minimal aus der B_2P_2 -Ebene ausgelenkt ist. Erwartungsgemäß sind die Phosphor-Substituenten trans angeordnet; dies steht im Einklang mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum. Die borständigen Amino-Substituenten sind zueinander nur minimal trans angeordnet und weichen damit kaum von der idealen Planarität ab. Der BB-Abstand wird zu $1.66 \text{ \AA}$ berechnet, die beiden BP-Abstände sind gleich lang ⁶⁰⁾.

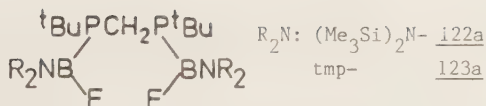
6.10 1.3-Diphospha-2-boretane

Dieser P_2BC -Vierring, bei dem es sich formal um das Cycloadditionsprodukt eines Phosphaethens $\text{R}'\text{P}=\text{CR}_2$ mit dem hypothetischen Boraphosphen handelt, sollte gemäß Gl. (6.25) leicht aus dem methylenverbrückten Diphospid 120a und einem Bordihalogenid zugänglich sein, wobei, bei entsprechender Reaktionsführung die Bildung von offenkettigen Vertretern vermeidbar sein sollte.

Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$ bzw. $\text{tmp}-\text{BF}_2$ mit einem Äquivalent $^t\text{BuP}(\text{Li})\text{CH}_2\text{P}(\text{Li})^t\text{Bu}$, führt in Abhängigkeit der eingesetzten Aminobordihalogenid-Komponente zu 122 (83 % Ausbeute) und 123 (35 % Ausbeute).



Im Falle von 122 treten etwa 10 % nichtcyclische Nebenprodukte auf, deren Anteil bei 123 auf beachtenswerte 40 % anstieg. Mutmaßlich handelt es sich um die entsprechenden Disubstitutionsprodukte 122a und 123a.



In beiden Fällen lassen sich die Nebenprodukte durch Umkristallisieren abtrennen. Die Heterocyclen fallen in orangegelben Kristallen an.

6.10.1 Spektroskopische Untersuchung

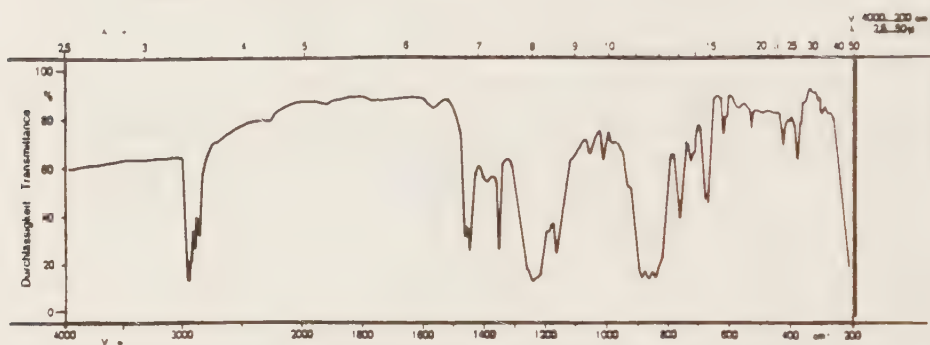
6.10.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Das ^{11}B -NMR-Signal des Diphosphaboretans 122 liegt bei 71.5 ppm, dies bedeutet für ein Bor-Atom mit einer NBP_2 -Umgebung eine starke Entschirmung, bei einer erwarteten ^{11}B -Verschiebung von 55-60 ppm. In diesen Bereich fällt mit 55.1 ppm das tmp-substituierte Diphosphaboretan 123. Dies bedeutet für 122, daß aufgrund der dp- π -Rückbindung vom Stickstoff zum Silicium und durch Verdrillung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Ebene zur Ring-Ebene, keine gute elektronische Absättigung des Bors erreicht wird. Die ^{31}P -NMR-Signale von 122 und 123 liegen bei 39.9 bzw. 29.6 ppm, und sind damit, im Vergleich zu den carbocyclischen Vierringheterocyclen des Phosphors, zu relativ hohen Frequenzen verschoben (^{156}).

^{13}C - und ^1H -NMR-Daten sind mit dem Strukturvorschlag vereinbar. Das sowohl im ^{13}C -als auch im ^1H -NMR auftretende Triplett für die Methylengruppe, deutet auf eine trans-Anordnung der tert.-Butyl-Gruppen hin. C2,6 bei 123, die Standardsonde für den Grad der BN-Rückbindung, zeigt mit 57.2 ppm eine beachtliche Entschirmung an, d.h. der tmp-Substituent sollte zur P_2BC -Ringebene erheblich verdrillt angeordnet sein.

In Abbildung 68 ist das IR-Spektrum von 122 dargestellt. Das Spektrum ist bandenarm und zeigt bei 1290 bzw. 1245 cm^{-1} die BN-Valenzschwingung.

Abb. 68 IR-Spektrum von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB})(^t\text{BuP})_2\text{CH}_2$ 122, (als Nujol-Hostafllonsuspension).

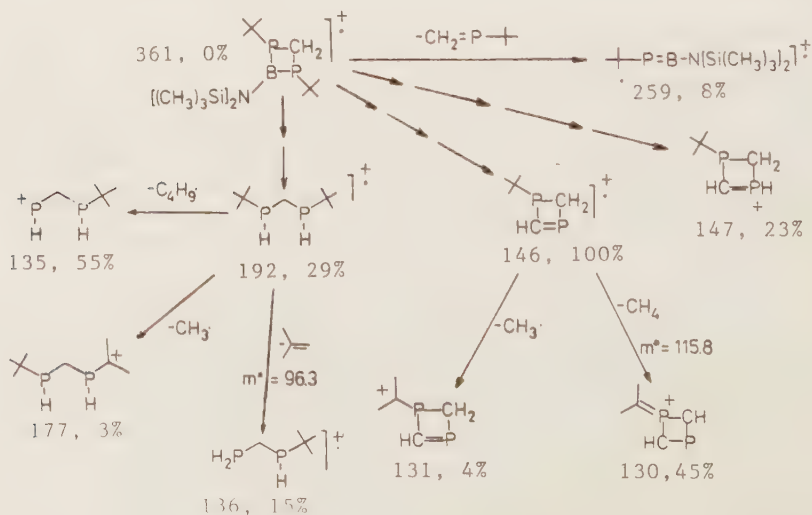


6.10.2 Massenspektroskopische Untersuchung

Der Molekül-Peak von 122 wird bei (m/e) 361 nicht beobachtet. Der Basis-Peak des Spektrums liegt bei (m/e) 146. Ein Fragmentierungsvorschlag ist in Schema 15 dargestellt.

Schema 15 Zerfall des $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB})(^t\text{BuP})_2\text{CH}_2$ 122.

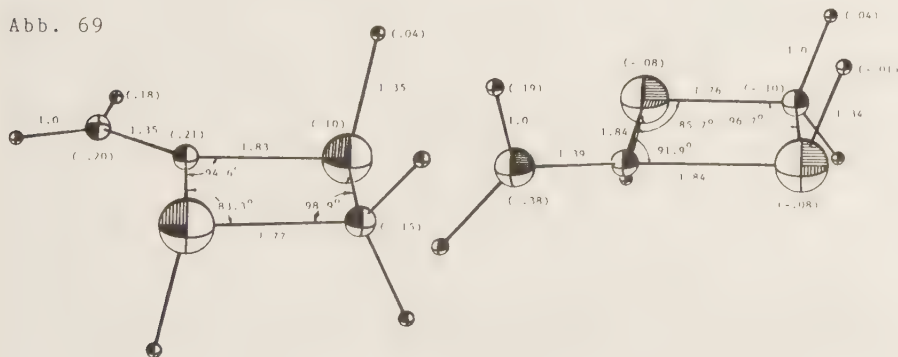
(m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B , ^{31}P).



6.10.3 MNDO-Kalkulationen am aminosubstituierten Grundkörper $\text{H}_2\text{NB(PH)}_2\text{CH}_2$

Wie Abbildung 69 zeigt, ist der Vierring planar, mit transoid angeordneten Substituenten am Phosphor. Die BP und PC-Abstände zeigen Einfachbindungen an. Eine Verdrillung der exocyclischen Amino-Gruppe gegen die P_2BC -Ringebene beeinflusst die Struktur überraschenderweise nicht.

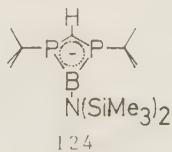
Abb. 69



6.10.4 Versuche zur Deprotonierung der Methylen-Gruppe in 122

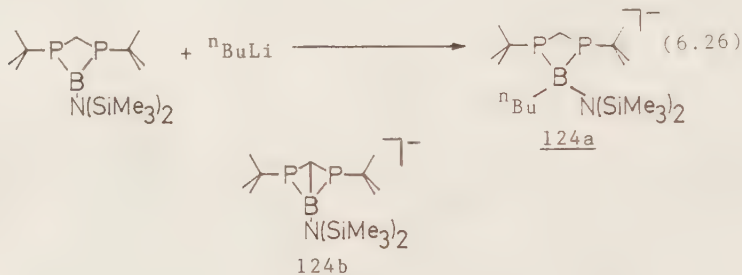
Beim Bis(diphenylphosphino)methan ist die Methylen-Gruppe mit $^n\text{BuLi/TMEDA}$ deprotonierbar ¹⁵⁷⁾. Dieses Phosphinomethanid ist ein Ligand, der sowohl über das Carbanion als auch über den Phosphor mit Metallzentren koordiniert ¹⁵⁸⁾.

Falls eine Deprotonierung des Diphosphaboretans 122 gelingt, wäre die Frage aufzuwerfen, ob die negative Ladung im Ringgerüst delokalisiert, als Anion 124 stabilisiert werden kann.



Wird das Diphosphaboretan 122 bei 0°C in Hexan mit $^n\text{BuLi/TMEDA}$ umgesetzt, so verschiebt sich das ^{11}B -NMR-Signal von 71.5

nach -2.3 ppm, während das ^{31}P -NMR-Signal mit 12.4 nahezu unverändert bleibt. Daneben treten im Spektrum in geringem Maße Nebenprodukte auf, die auf eine Spaltung der BP-Bindung hinweisen. Beim Hauptprodukt handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Addition des Carbanions an das Bor, Gl. (6.26) unter Boratbildung.

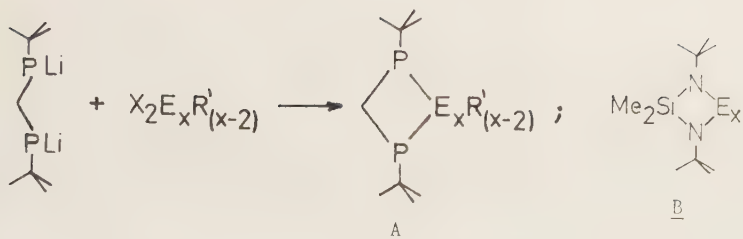


Eine Deprotonierung, mit einer Wechselwirkung, über das Ringsystem hinweg, wie in 124b angedeutet, läßt sich aufgrund der ^{31}P -Verschiebung ausschließen.

Versucht man die Deprotonierung mit der sperrigeren Base ${}^t\text{BuLi}$ /Pentan, um die Addition zu unterdrücken, so findet, wie ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, keine Reaktion statt.

6.11 Synthese des ersten CarbatrIPHosphetans

Dilithio-bis(tert.-butylphosphino)methan 120a läßt sich als Heterocyclusbaustein, nicht nur für borenhaltende Heterocyclus einsetzen. Sein synthetisches Potential ist sicher größer, wie Gl.(6.27) formal zeigt. Danach sollte eine Palette weiterer Element-Phosphor-Kohlenstoff-Vierringe, A, darstellbar sein, wobei auch, wie von M. VEITH für eine verwandte Stickstoff-Verbindung B gezeigt, Elemente in niederkoordinierter Form, eingebunden werden könnten ¹⁵⁹⁾.

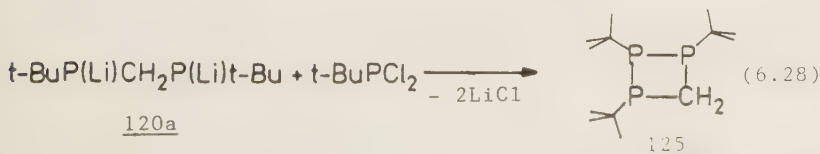


Bisher ist noch kein Cyclomonocarbatrithosphan beschrieben. Bekannt sind lediglich zwei Vertreter der entsprechenden Silatrichosphetane, das $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{PPh}$ ¹⁶⁰⁾ und der aminosubstituierte Vertreter, das $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{P-N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ ¹⁶¹⁾.

Versuche von M. BAUDLER, Carbatrithosphetane zu synthetisieren zeigten, daß bei der Umsetzung von Polyphosphiden des Typs $\text{K}_2(\text{PR})_n$ (n : 2,3,4 bzw. deren Gemische; R: Me, Et, ^tBu und Ph) mit Dichlormethan als Hauptprodukt die Carbatetraphospholane, $(\text{RP})_4\text{CH}_2$ entstehen ¹⁶²⁾. Mit Dichlorethan werden dabei ebenfalls die Fünfringe, die Dicarbatrithospholane $(\text{RP})_3\text{C}_2\text{H}_4$, gebildet ¹⁶³⁾. Ringgröße und Anordnung der Substituenten lassen sich anhand des Spinsystems im ^{31}P -NMR leicht bestimmen.

Jüngst wurde von dieser Arbeitsgruppe u.a. das unsubstituierte Anion P_3CH^- beim nukleophilen Abbau von weißem Phosphor nachgewiesen ¹⁶⁴⁾.

Bei der Verwendung von 120a sind die Rahmenbedingungen der Synthese eines Carbatrithosphetans günstiger, da erst im letzten Reaktionsschritt die PP-Bindung geknüpft wird.



Fügt man eine Lösung von tert.-Butyldichlorphosphan in Pentan bei -60°C zu einer Suspension des Di-lithio-phosphids 120a, so entsteht das Carbatrithosphetan 125. Es ist nach Umkristallisieren eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Substanz, deren spektroskopische Daten in Tabelle 20 zusammengestellt sind.

6.11.1 Spektroskopische Charakterisierung

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 125 werden die acht erwarteten Linien eines A_2B -Spinsystems beobachtet. Durch Simulation ¹⁶⁵⁾ erhält man die folgenden Parameter: δ_{A} : -19.9, δ_{B} : -24.0 und J^{AB} : 119 Hz. Wie Abbildung 70 zeigt, sind beobachtetes und berechnetes Spektrum identisch.

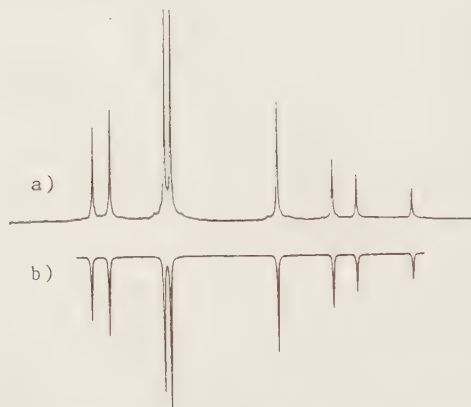


Abb. 70 $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von 1.2.3-Tert.-butyl-tri-phosphetan 125, im Bereich von δ : -18 bis -26.

a) beobachtetes und b) simuliertes Spektrum.

Die von M. BAUDLER und Mitarbeiter beschriebenen Cyclodicarba-phospholane $(\text{RP})_3\text{C}_2\text{R}_4$, zeigen für die all-trans Konfiguration der P-Substituenten ebenfalls ein A_2B -Spinsystem ¹⁶³⁾.

Das in Abbildung 71 dargestellte Protonenspektrum zeigt eine Vielzahl von Linien. Eine einfache Zuordnung im Sinne eines Spektrums 1. Ordnung ist nicht möglich.

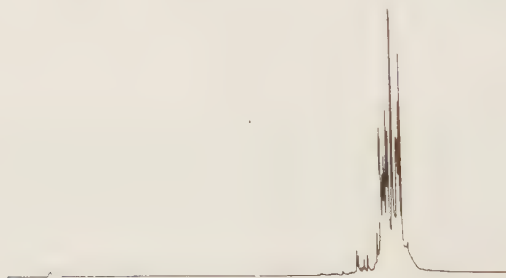


Abb. 71 ^1H -NMR-Spektrum von $(^t\text{BuP})_3\text{CH}_2$ 125.

Auffälligstes Merkmal des ^{13}C -NMR-Spektrums ist die Tatsache, daß der Methylenkohlenstoff kein Triplett von Dubletts, wie man für 1. Ordnung erwartet hätte, zeigt. Wie in Abbildung 72 dargestellt, ist durch unterschiedliche Vorzeichen der ^1J - und $^2\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante, eine weitere Aufspaltung zu beobachten.

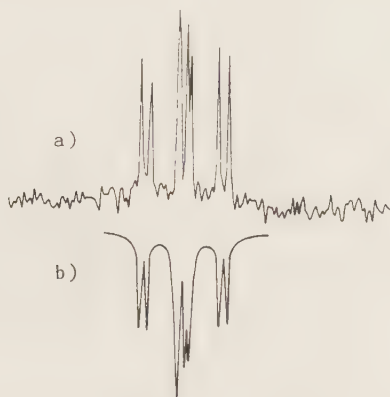


Abb. 72 $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von 1.2.3-Tri-tert.-butyl-tri-phosphetan 125.

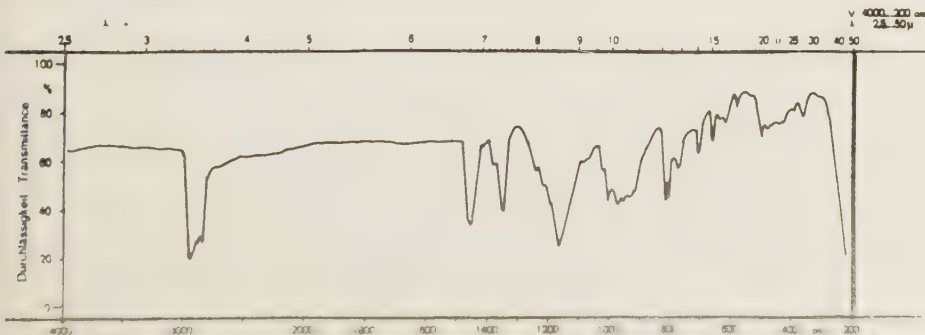
Ausschnitt im Bereich von 3-1.5 ppm (CH_2 -Gruppe)

a) beobachteter und b) simulierter X-Teil des A_2BX -

Systems; $\sigma(\text{X})$: 2.3, $^1\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: -19 Hz, $^2\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$: 5.9 Hz.

In Abbildung 73 ist das IR-Spektrum von 125 dargestellt; charakteristische Banden für PC- und PP-Schwingungen sind nicht erkennbar.

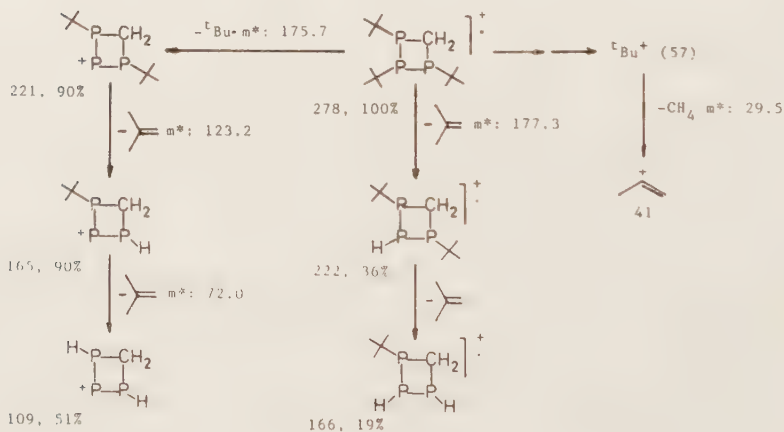
Abb. 73 IR-Spektrum von $(^t\text{BuP})_3\text{CH}_2$ 125, (in Nujol-Hostaflon-suspension).



Im Massenspektrum von 125, dessen Fragmentierung Schema 16 zeigt, ist der Molekül-Peak bei (m/e) 278 gleichzeitig auch der Basis-Peak. Dies und das Auftreten von nur wenigen weiteren Bruchstücken ist ein Hinweis auf die relative Stabilität des Vierrings. Die Fragmentierung verläuft hauptsächlich unter Abspaltung von tert.-Butyl-Radikalen bzw. Isobuten, wodurch sich die Signale zwangsläufig überlagern.

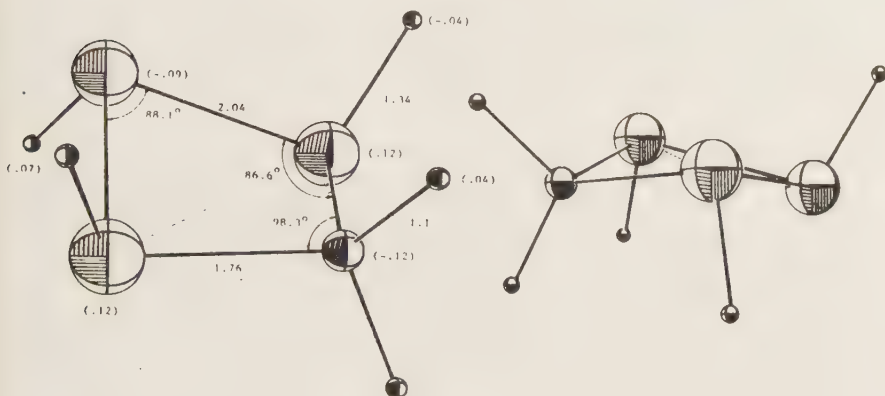
Bei höherer Masse erkennt man Verunreinigungen des Cyclo-carbatetraphospholans (^tBuP) $_4\text{CH}_2$. Der Nachweis dieses Fünfrings ¹⁶², der im ³¹P-NMR-Spektrum nicht erkennbar ist, könnte ein Hinweis auf die thermische Labilität von 125 sein.

Schema 16 Zerfall von (^tBuP) $_3\text{CH}_2$ 125; (m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ¹²C, ³¹P)



6.11.2 MNDO-Berechnung des Carba-triphosphetan Grundkörpers (HP)₃CH₂

Abb. 74 Berechnetes Modellmolekül (HP)₃CH₂ mit Bindungsabständen (in Å) und -winkel (in Grad).



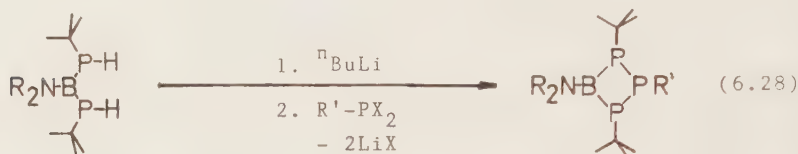
Wie Abbildung 74 zeigt, ist danach der Vierring über die P-P-Diagonale um 20° abgelenkt, d.h. der Dachwinkel beträgt 160°. Die Phosphorsubstituenten stehen, in Einklang mit den experimentellen Daten, all-trans konfiguriert. Die berechneten Atomabstände fallen mit 2.04 Å für die PP- und 1.76 Å für die PC-Abstände, wie immer, bei Elementen aus der 3. Periode, zu kurz aus 60).

6.12 Darstellung eines Triphosphaboretans

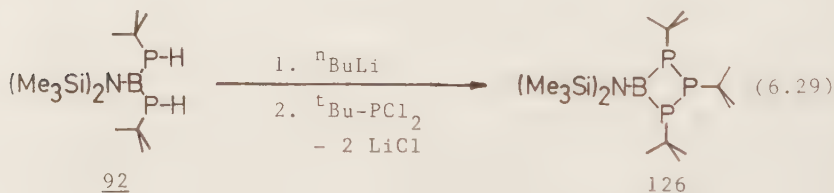
Ersetzt man die Ring-Methylengruppe des Carbatriphosphetans 125 durch eine Aminobor-Einheit, so gelangt man zum 1.2.3-Triphospha-4-boretan, dem formalen (2+2)-Cycloadditionsprodukt des Diphosphens mit dem hypothetischen Boraphosphen.

Die Beibehaltung des beschriebenen Synthesekonzepts erfordert eine entsprechend funktionalisierte P₂B-Einheit, die die Rolle des Bis(alkylphosphino)methans übernimmt.

Dieser Baustein sollte, wie in Gl.(6.28) dargestellt, nach Dilithierung, mit einem Alkyldihalogensphosphan umgesetzt, das Triphosphaboretan liefern.



Die Durchführung der Reaktion (6.28) ist aber nicht problemlos. Zwar reagiert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ mit 2 Äquivalenten $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ bei tiefen Temperaturen zum Bis(trimethylsilyl)amino-bis(tert.-butylphosphino)boran 92, jedoch zersetzt sich dieses bei RT wie in Gl.(5.13), Kapitel 5 bereits beschrieben. Bei -20°C ist das Bis(phosphino)aminoboran 92 problemlos zu handhaben.



Die Lithierung beider PH-Funktionen gelingt bei -70°C in einem Pentan/THF-Lösungsmittelgemisch. Die anschließende Reaktion des intermediär erzeugten Diphosphids mit tert.-Butyldichlorphosphan, liefert nach Umkristallisieren das 1.2.3-Triphospha-4-boretan 126, das nur mit geringen Spuren des Diphosphadiboretans 93 verunreinigt ist. Die Kristalle von 126 sind, wie für derartige kleine Bor-Phosphor-Heterocyclen typisch, intensiv gelb gefärbt. Die spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 20.

6.12.1 Spektroskopische Charakterisierung

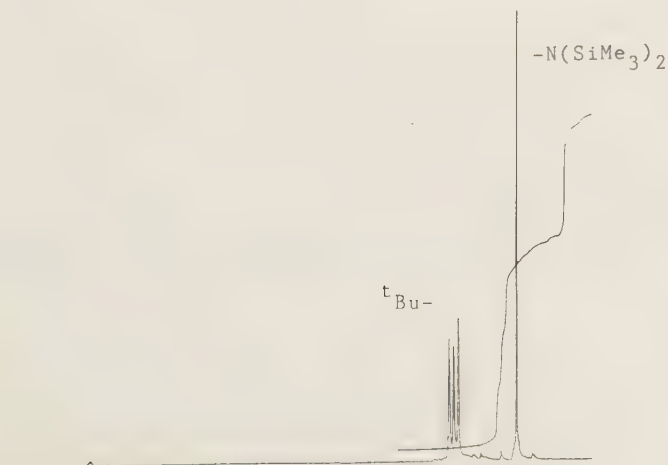
6.12.1.1 ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten

Das ^{11}B -NMR-Signal des 1.2.3-Triphospha-4-boretans 126 liegt mit $\delta^{11}\text{B}$: 64.7 im Bereich von Diphosphadiboretanen. Bezogen auf das Bis(phosphino)aminoboran 92 ($\delta^{11}\text{B}$: 73.2) erfährt der Bor-Kern durch den Ringschluß einen Abschirmungsgewinn von 8.5 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 126 liegt ein A_2X -Spinsystem mit δ_{A} : 6.9 und δ_{B} : -71.4, J^{PP} : 171 Hz vor.

6.12.1.2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten

Das in Abbildung 75 dargestellte Protonenspektrum des 1.2.3-Triphospha-4-boretans zeigt für die tert. Butylgruppen, drei Signale im Verhältnis 1:1:1; da es sich offensichtlich um ein System höherer Ordnung handelt, nicht einfach interpretierbar. Ebenfalls komplex ist das ^{13}C -NMR, die tert.- Butylgruppen an $\text{P}_{(\text{A})}$ und $\text{P}_{(\text{X})}$ besitzen unterschiedliche Verschiebungen, gepaart mit einer Signalaufspaltung, die aus den unterschiedlichen Kopplungen herrührt.

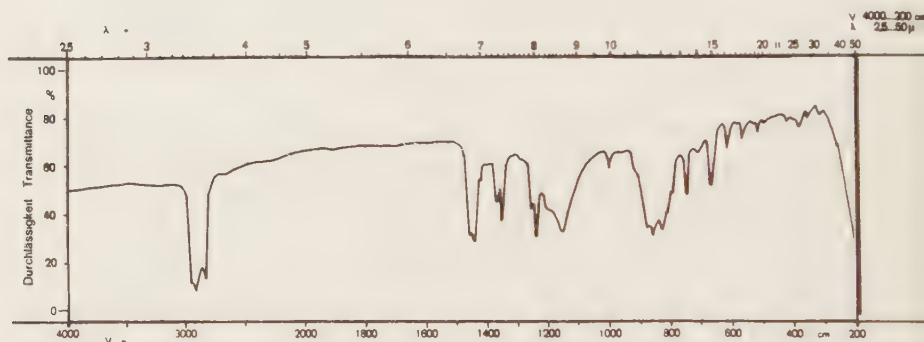
Abb. 75 ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{P}^t\text{Bu})_3$ 126.



6.12.1.3 IR-Spektrum

Charakteristische Banden des, in Abbildung 76 dargestellten IR-Spektrums von 126, sind nicht erkennbar.

Abb. 76 IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{tBuP})_3$ 126, (in Nujol-Hostaflonsuspension).

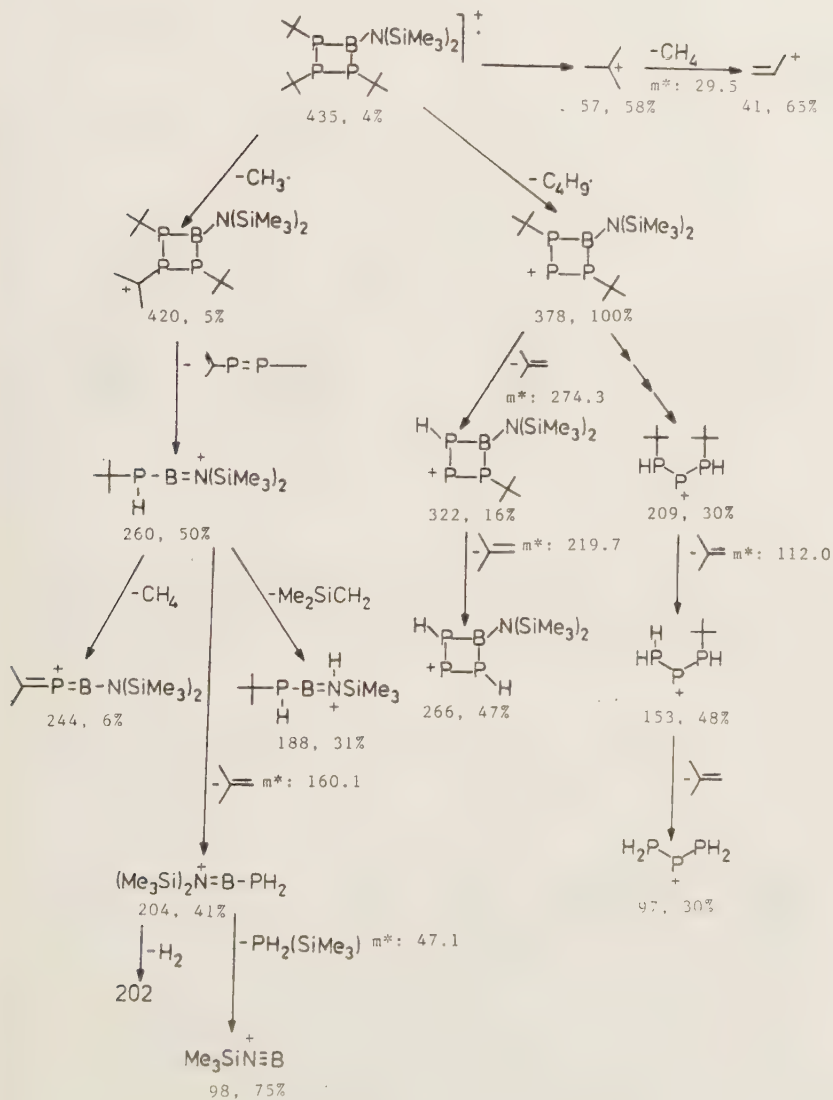


6.12.2 Massenspektroskopische Untersuchung

Das Massenspektrum von 126 weist bei (m/e) 435 den Molekül-Peak auf. Seine relative Intensität ist mit nur 4% allerdings sehr gering. Der Basis-Peak liegt bei (m/e) 378, der häufig anzutreffenden Abspaltung eines tert. Butylradikals aus dem Molekül-Ion entsprechend. Durch metastabile Peaks gesicherte Zerfallswege sind in Schema 17 zusammengefaßt. Für die dort angegebenen Bruchstücke stimmen berechnetes und gefundenes Isotopenmuster überein.

Als Verunreinigung enthielt das, zur MS-Untersuchung dienende 126, in geringen Mengen das massenhöhere Diphosphadiboretan 93.

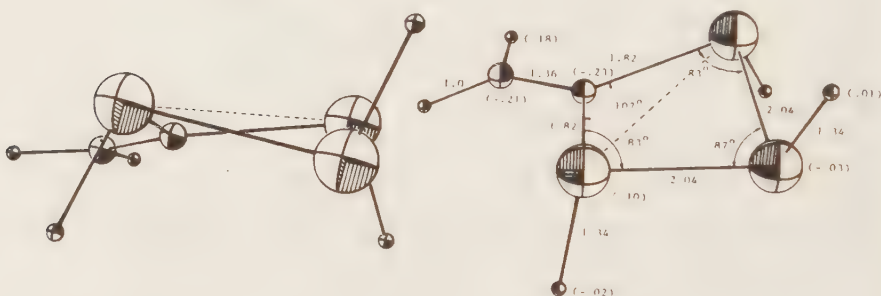
Schema 17 Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{}^t\text{BuP})_3$ $\frac{126}{11\text{B}}$; (m/e; rel. Intensität bei 70 eV, bez. auf ^{11}B)



6.12.3 MNDO-Berechnungen am aminosubstituierten Grundkörper $\text{H}_2\text{NB}(\text{PH})_3$

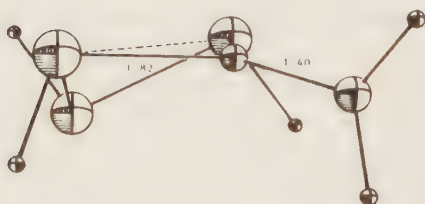
Das berechnete Modellmolekül $(\text{H}_2\text{NB})(\text{PH})_3$ ist, wie aus Abbildung 77 zu ersehen, über die PP-Diagonale abgeknickt; der Dachwinkel beträgt 162° .

Abb. 77 Berechnetes Modellmolekül $(\text{H}_2\text{NB})(\text{PH})_3$ mit Bindungsabständen (in Å) und Winkel (in Grad).



Die Phosphorsubstituenten nehmen trans-Konfiguration, in Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten A_2X -Spinsystem für ^{31}P , ein. Die Bindungslängen zeigen Einfachbindungscharakter (60).

Abb. 78 $(\text{H}_2\text{NB})(\text{PH})_3$ mit orthogonaler Fixierung der exocyclischen H_2N -Gruppe.



Die orthogonale Fixierung der NH_2 -Gruppe und die damit verbundene Störung der $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung bringt, wie aus Abbildung 78 ersichtlich, keine Veränderung der Bindungslängen des Ringsystems. Dagegen ist die Abknickung über die PP-Diagonale, mit einem Dachwinkel von 156° stärker.

Tabelle 20 ^{11}B -, ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten phosphorreicher Bor-Phosphor-Heterocyclen.
(in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6).

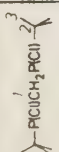
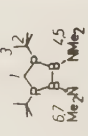
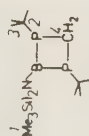
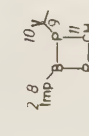
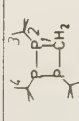
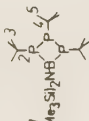
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Kopplungen
		116.1 117.2 117.6 (108) 113.5	45.8 C1 J; 56.2 Hz 13.8 C2 J; 98.0 Hz 25.1 C3 J; 17.2 Hz	0.98 t J; 13.9 Hz 2.16 t J; 9.0 Hz 1.10 t J; 14.5 Hz (154) 2.38 t J; 9.3 Hz	
		-25.1 -26.7 26.1 (108) -27.4	4.1 C1 J; 27.0 Hz 5.2 27.7 C2 J; 4.8 Hz 24.7 C3 J; 13.6 Hz 28.8		
	54.7 (1) (320)	62.8 (50)	7.8 C1 a) 10.0 C2 b) 31.3 C3 c)	1.10 t Bu d) 2.69 -NH ₂ e) 3.08 1.63 -CH ₂	a) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 27.8 Hz b) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 14.9 Hz c) $^2\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 12.3 Hz d) $^3\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 11.2 Hz e) $^4\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 2.2 Hz f) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{11}\text{B}$ ber.: 51 Hz
	71.5 a) (310)	39.9 (40)	4.9 C1 b) 37.7 C2 J; 23.0 Hz 31.0 C3 J; 12.0 Hz 1.2 C4 c)	0.73 Me Si 1.23 Bu d) 1.57 -CH ₂ e)	a) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{11}\text{B}$ ber.: 43 Hz b) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 3.5 Hz c) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 6.0 Hz d) $^2\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 5.4 Hz e) $^2\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 5.4 Hz
	55.1 a) (240)	29.6 (35)	57.2 C2, 6 b) 16.7 C3, 5 15.1 C4 14.5 C7, 8 c) 33.2 J; 27.0 Hz 11.2 C9 J; 27.0 Hz 11.1 C10 J; 6.2 Hz 1.1 C11 d)	1.33 Bu e) 1.42 imp 1.33 1.65 -CH ₂ f)	a) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{11}\text{B}$ ber.: 35 Hz b) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 3.5 Hz c) $^4\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 6.8 Hz d) $^1\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 4.3 Hz e) $^3\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 11.0 Hz f) $^3\text{J}(^{31}\text{P})^{13}\text{C}$: 6.8 Hz
		-19.9 a) -24.0	2.3 C1 siehe Abb. 72 11.4 C2 J; 22.5 Hz 27.4 C3 J; 7.3; 13.0 Hz 29.9 C4 J; 49.9 Hz	Abb. 71	a) $^3\text{J}(^{31}\text{P})^{31}\text{P}$: 120 Hz
	64.7 (300)	6.9 a) 71.4	5.0 C1 16.5 C2 J; 5.6 Hz 28.0 C4 J; 33.5, 10.0 Hz 12.3 C3 J; 9.1, 4.7 Hz 19.8 C5 J; 15.5, 4.5 Hz	Abb. 75	a) $^3\text{J}(^{31}\text{P})^{31}\text{P}$: 171 Hz

Tabelle 21 Weitere Daten der Bor-Phosphor-Heterocyclen aus MNDO/CNDO-Berechnungen.

berechnetes System	Bildungsenthalpie (kcal/mol)	Dipolmoment MNDO CNDO	Bindungsordnung	HOMO-LUMO-Lücke (eV)
$(H_2NB)(NH)PH$	- 14.2	2.3 2.9	BN: 1.22 1.35 ^{exo} BP: 1.05 PN: 1.23	10.11
$(H_2NB)_2(NH)PH$	- 84.9	2.38 4.30	BN: 1.10 1.32 ^{exo} BP: 0.98	11.13
$(H_2NB)_2(PH)CH_2$	- 68.8	2.36 2.63	BN: 1.43 BC: 0.95 BP: 1.01	10.65
orthog. NH_2	- 20.2	1.44 0.49	BN: 1.15 BC: 0.90 BP: 1.24	10.28
$(H_2NB)_4(PH)_2$	-127.1	0.20 0.11	BN: 1.36 BP: 1.10 BB: 0.96	9.88
$(H_2NB)_2PH$	- 12.6	2.34 1.48	BN: 1.24 (1.37 Å) BB: 0.98 (1.60 Å) BP: 1.43 (1.75 Å)	9.84
$(H_2NB)_4PH$	-120.4	3.09 1.77	BN: 1.36 BB: 0.98 BP: 1.07 PC: 1.15	9.34
$(H_2NB)_2(PH)_2CH_2$	- 83.3	4.54 3.42	BN: 1.44 BB: 0.98 BP: 1.10 PC: 1.11	10.10
$(H_2NB)(PH)_2CH_2$	- 48.2	2.48 0.96	BN: 1.46 BP: 1.06 PC: 1.07	9.71
$(HP)_3CH_2$	- 25.2	1.65 2.85	PP: 1.45 PC: 1.02	9.46
$(H_2NB)(PH)_3$	- 46.2	3.85 3.62	BN: 1.41 BP: 1.00 PP: 1.50	9.45

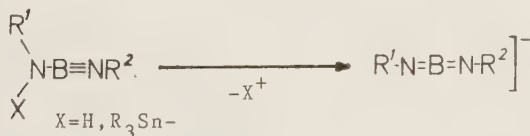
6.13 Zusammenfassung

Die Eingangs gestellte Frage, nach der denkbaren BP- π -Wechselwirkung läßt sich bei R_2NB -substituierten Heterocyclen sowohl aus den experimentellen Daten, als auch aus MO-Berechnungen, durchwegs verneinen. Eine schwache Wechselwirkung dieser Art, läßt sich allenfalls bei sperrigen Amino-Substituenten, die nur eine eingeschränkte BN-Rückbindung zulassen, vermuten.

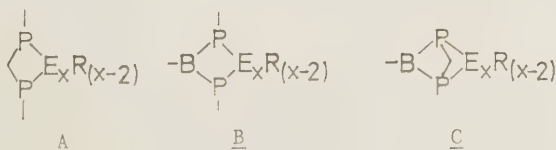
6.14 Ausblick

Die Amino-imino-borane zeichnen sich, durch ein, im Vergleich mit den Imino-boranen, erhöhte Reaktivität aus. Deshalb sollte die Synthese anderer, am Bor-Atom mit O, S oder P-donorsubstituierter Imino-borane, nach dem hier beschriebenen Konzept versucht werden.

Die Unterbringung von zwei BN-Dreifachbindungen in einem Molekül, würde die Möglichkeit eröffnen, BN-Polymere zu erzeugen. Das bereits in der Einleitung erwähnte zweifach koordinierte Bis(amino)bor-Anion, könnte über ein amino-funktionalisiertes Amino-imino-boran darstellbar sein.



Auf dem Gebiet der Phosphor-Bor-Verbindungen sollte die Reaktivität der hier, neu beschriebenen Systeme ausgelotet werden. Außerdem könnten weitere Systeme, wie A, B, bis hin zu BP-Clustern, wie z.B. C realisiert werden.



EXPERIMENTELLER TEIL

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysemethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der dargestellten Verbindungen wurden alle Umsetzungen unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Schlenkglasgeräte heizte man vor Versuchsbeginn im Vakuum aus.

Alle Lösungsmittel wurden nach den gängigen Labormethoden mit Na/K-Legierung (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol); LiAlH_4 (Ether, THF); P_4O_{10} (CH_2Cl_2); CaH_2 (DMF) getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Elementaranalysen wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Institutes durchgeführt. Der C-, H- und N-Gehalt der hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen war Infolge unzureichender Schutzmaßnahmen während der Einwaage; unvollständiger Verbrennung oder Borcarbidbildung häufig mit einem deutlichen Fehler behaftet.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen, vorher evakuierten und mit Stickstoff gefüllten, Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Der Reaktionsfortschritt wurde ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Aufgearbeitet wurden Ansätze erst nach vollständigem spektroskopischen Umsatz, oder wenn das Produktverhältnis über einen längeren Zeitraum keine Veränderung mehr zeigte.

NMR-Spektren

Zur Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren stand ein JEOL FX-90 Spektrometer zur Verfügung. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden ebenfalls mit einem JEOL FX-90 registriert. Alle übrigen NMR-Untersuchungen wurden an einem BRUKER WP-200 Gerät durchgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Meßparameter der häufig vermessenen Isotope aufgelistet. Für weitere bzw. detaillierte Informationen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen ⁷⁴⁾.

Kern	Spin	Synthesizer- frequenz (MHz)	Standard	PW (sec)	Sweep- width (Hz)	Datenpunkte (K)	Auflösung (Hz/Punkt)
^{11}B	3/2	64.21	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	$15 \pm 90^\circ$	15000	4	7.5
^{13}C	1/2	50.289	$\text{TMS}/\text{C}_6\text{D}_6$	$5 \pm 30^\circ$	7000	16	0.8
^{14}N	1	14.453	NH_4NO_3	$60 \pm 90^\circ$	20000	2	20.
^{27}Al	5/2	52.114	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$15 \pm 90^\circ$	15000	4	7.5
^{31}P	1/2	81.015	85% H_3PO_4^*	$7 \pm 40^\circ$	15000	16	1.8
^{29}Si	1/2	39.761	TMS		5000	16	0.5

*) Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen wurden über die absolute Frequenz errechnet.

^1H gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Mikroprogramm 'gated' aufgenommen. Um integrierbare ^{13}C -NMR-Spektren (d.h. ohne NOE) zu erhalten, wurde das Mikroprogramm 'inverse gated' benutzt. Zur Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren dient die INEPT⁷⁵⁾ oder DEPT⁷⁶⁾-Pulsfolgen. Alle Proben wurden unter Stickstoff abgefüllt. In der Regel wurden 5 mm Röhrchen mit internem D-Lock zur Messung verwendet. Mit Ausnahme einiger schwerlöslicher Verbindungen, von denen kalt gesättigte Lösungen vermessen wurden, betrug die durchschnittliche Probenkonzentration ca. 0.5 mol/l.

Alle chemischen Verschiebungen zum Standard bei niederer Frequenz, tragen negatives Vorzeichen, jene bei höherer Frequenz ein positives Vorzeichen. Fehlt eine Temperaturangabe, so wurde bei Temperatur des Probenkopfes gemessen (bedingt durch die Wärmeabstrahlung des Protonen-entkopplers lag die Meßtemperatur zwischen 28 und 35°C). Falls das Vorzeichen nicht explizit angegeben ist, erfolgt die Angabe der Kopplungskonstante als Absolutwert.

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER 325 IR-Spektrometer; Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilm, Feststoffe als Nujol-bzw. Hostaflon-Suspension vermessen.

Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein VARIAN ATLAS CH-7 Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock in Substanz oder gelöst zugeführt, während Festsubstanzen mit Hilfe eines beheizbaren Tiegels direkt vor die Ionenquelle gebracht wurden.

Für die Berechnungen der Molekülionenmuster wurde ein Programm von Dr. F. Bachmann, geschrieben für einen Olivetti P 6060-Rechner, verwendet.

Die semi-empirischen MNDO-bzw. CNDO-Rechnungen wurden an den CYBER-Rechnern des Leibnitz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Zur Röntgenstrukturbestimmung stand ein SYNTEX R3 Diffraktometer mit den Programm-Paketen MULTAN 80 und SHELXTL zur Verfügung.

Die spektroskopischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen des jeweiligen Kapitels aufgeführt.

Experimentelles zu den Röntgenstrukturanalysen

Die zur Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden unter Argon in ein ausgeheiztes Lindemann-Röhrchen abgefüllt und auf dem Diffraktometer optisch justiert und nach dem ω -scan-Verfahren vermessen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind den entsprechenden Tabelle bei den Strukturdiskussionen zu entnehmen.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturlösungen sowie der vollständige Satz von Bindungsparametern, Atomkoordinaten und die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München einzusehen.

Ausgangsverbindungen

Handelspräparate

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute des Hauses erhältlichen Chemikalien wurden folgende Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) eingesetzt:

BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3 (BASF-Ludwigshafen); BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, PCl_3 , $^i\text{PrCl}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Merck-Schuchardt München); $^n\text{BuLi}$, $^t\text{BuLi}$, LiAlH_4 , Li-Pulver (Chemetall GmbH-Frankfurt); $^t\text{BuNH}_2$, TMS, $^t\text{BuBzNH}$, C_6D_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Me_3SiI , $^t\text{BuCl}$, $^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$, EtBr , $\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_3$, $(\text{EtO})_2\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, MeI , $\text{Me}_3\text{CH}_2\text{Me}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{Br}$ (EGA-Chemie-Steinheim); $^t\text{Bu}^i\text{PrNH}$, $\text{B}(\text{OMe})_3$ (FLUKA Neu-Ulm); AsCl_3 , $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{CpMeMn}(\text{CO})_3$ (VENTRON); $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Wacker-Chemie).

Aus dem Arbeitskreis stammten:

$\text{tmpB-C}_{13}\text{H}_8$ (Ch. Euringer, E. Mayer); $(\text{Me}_3\text{Si})\text{S}$, $\text{Et}_2\text{N-BBr}_2$, $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ (W. Rattay); $(\text{MeNCH}_2)_2\text{PCl}$ (A. Brandl).

Nach Literaturvorschriften wurden folgende Verbindungen dargestellt:

tmp-BCl_2 , tmp-BF_2 ¹⁹⁾; tmp-PCl_2 ⁹¹⁾; $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ ²⁷⁾; $^t\text{Bu}_2\text{N-BF}_2$ ⁸⁾; $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{BF}$ ¹⁶⁾; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ ¹⁵⁾; $^i\text{Pr}_2\text{N-BBr}_2$ ⁹²⁾; $^i\text{Pr}_2\text{N-BH}_2$ ^{8, 85)}; $^t\text{BuPCl}_2$ ⁹³⁾; $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ ⁹³⁾; $^i\text{PrPCl}_2$ ⁹⁴⁾; $^t\text{Bu}_2\text{P-N(H)Li}$ ⁴⁹⁾; $^t\text{Bu}_2\text{As-N(H)Li}$ ⁵⁰⁾; $\text{Et}_3\text{C-P(H)Li}$ ⁹⁵⁾; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-PCl}_2$ ⁹⁶⁾; $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ¹⁹⁾; $^t\text{Bu}_2\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$, $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ^{8, 14)}; $^t\text{BuP(H)Li}$ ⁹⁷⁾; $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ⁹⁸⁾; $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ ⁹⁹⁾; $^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$ ¹⁰⁰⁾; $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P(H)Li}$ ¹⁰¹⁾; $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$ ¹⁰²⁾; tmp-NH_2 ¹⁰³⁾; $^i\text{Pr}_2\text{N-NH}_2$ ¹⁰⁴⁾; $^t\text{BuN(H)C}_2\text{H}_4\text{N(H)}^t\text{Bu}$ ¹⁰⁵⁾; $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ ¹⁰⁶⁾; $(\text{tmpB}(\text{Cl}))_2\text{N}^t\text{Bu}$ ¹⁰⁷⁾; $\text{Me}_3\text{Si}\sim\text{P}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)^t\text{Bu}$ ⁸³⁾; $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{CH}_2$ ⁸⁹⁾; $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ ¹⁰⁸⁾

Nachfolgend wird die Synthese einiger Ausgangsverbindungen beschrieben, die ohne spezielles 'know-how' bei der Darstellung Schwierigkeiten bereiten, oder in der Literatur nur unzulänglich beschrieben sind.

Tert.-butyltrimethylsilylamin

In einem trockenen, mit N_2 gefüllten 6 l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und KPG-Rührer versehen war, wurden 216 ml $\hat{=} 1.7$ mol Me_3SiCl in 4 l Petrolether (Fraktion 40-70°C) vorgelegt. Der Kolbeninhalt wurde auf -60°C abgekühlt und danach 357 ml $\hat{=} 3.4$ mol $tBuNH_2$ in 2 h zugefügt. Nach Auftauen auf RT wurde über Nacht gerührt. Vom ausgefallenen Ammoniumsalz wurde abgetrennt und der Rückstand mehrmals intensiv mit mindestens 1.5 l Petrolether nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bei Normaldruck bis maximal 80°C Badtemperatur auf mindestens 500 ml eingeengt. Der flüssige Rückstand wurde bei Normaldruck über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Das Produkt wurde ab einer Brückentemperatur von 110°C abgenommen. Die Ausbeute betrug in der Regel zwischen 156 und 195 g.

MG: 145.28, $d = 0.85$ g/cm³, Kp. 110-118°C

NMR-Daten (C_6D_6): δ^1H : 1.07, 0.044

$\delta^{13}C$: 49.5, 33.0, 2.8

N-Lithio-tert.-butyl-trimethylsilylamid

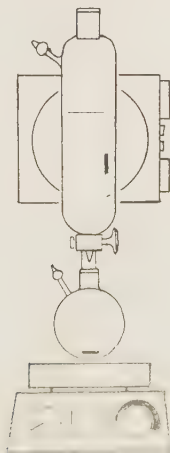
Zu 192 ml (300 mmol) $nBuLi$ /Hexan wurden unter Stickstoff aus einem 250 ml Tropftrichter bei -30°C, 52 ml $HN(SiMe_3)^tBu$ zugefügt, wobei mit einem KPG-Rührer kräftig gerührt wurde. Nach Auftauen auf RT wurde auf den Tropftrichter ein Rückflußkühler aufgesetzt, bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt und gleichzeitig ca. 200 ml des Hexans abdestilliert. Aus der viskosen Lithierungsmischung fällt das Amid in der Regel nach 12 h zu ca. 80% aus, und kann, nachdem abgefrittet und nachgewaschen wurde, in Substanz isoliert werden.

Tert.-Butyl-magnesiumchlorid in Ether

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Rührknochen und Schlenkansatz versehen war, wurden 12 g Magnesium-Pulver vorsichtig, mit offener Flamme mitausgeheizt. Das Mg-Pulver wurde mit 100 ml abs. Ether überschichtet und mit einem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dazu tropfte man 3 ml Dibromethan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), in 5 ml Ether gelöst, zu. Die Aktivierung des Magnesiums wurde von einer heftigen Gasentwicklung und starkem Sieden des Ethers begleitet, wobei das Mg-Pulver 'voluminöser' wurde. Nachdem der Ether wieder auf RT abgekühlt war, wurde er unter Stickstoff vollständig abdekantiert. Danach wurden 100 ml frischer Ether nachgefüllt. Bei 30°C tropfte man 25 ml $^t\text{BuCl}$ in 60 ml Ether gelöst so zu, daß die Reaktionsmischung nicht zu heftig siedete. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 15 min. unter Rückfluß gehalten. Die ca. 190 mmol enthaltende Grignard-Lösung, konnte, in einen Tropftrichter abdekantiert, direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt werden.

Zutropfen von Lithiumamid oder-phosphid-Suspensionen

In einen 75 ml Tropftrichter mit großer Hahnbohrung, ohne Druckausgleich wurde das Li-Amid bzw. Phosphid eingefüllt und mit dem entsprechenden LM suspendiert. Dann wurde, um einer Verstopfung der Hahnbohrung entgegenzuwirken, mit einem Rührfisch und einem senkrecht, dicht am Tropftrichter befestigten Magnetrührer ständig gerührt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Tropftrichter mit einem Stopfen dicht verschlossen war.



Versuche zu Kapitel 1

VERSUCH 1.1: Darstellung von Bis(benzyl-tert.-butylamino)-fluorboran, 3

Zu 10.6 g (10.3 ml, 82 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ wurde bei -20°C unter Rühren, eine Suspension von 9.2 g (54.5 mmol) getrocknetem LiNBz^tBu in 50 ml Hexan innerhalb von 30 min. zugetropft. Nach Auftauen auf RT wurde 8 h gerührt, der Nd. abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum abkondensiert. Nach Umkristallisieren des festen Rückstands aus ca. 20 ml Pentan bei -18°C erhielt man 6.2 g (73 %), $(^t\text{BuBzN})_2\text{BF}$ 3, als leicht gelblichen Feststoff vom Schmp. $62-63^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BFN}_2$ (354.32)

ber. C 74.58 H 9.10 N 7.91

gef. C 74.39 H 9.52 N 7.77

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 16).

VERSUCH 1.2: Darstellung von Bis(benzyl-tert.-butylamino)-bor-(+1)-tetrabromoborat, 4

Zu 1.77 g (5.0 mmol) $(^t\text{BuBzN})_2\text{BF}$ 3, in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei -50°C unter Rühren 1.2 ml BBr_3 (12.5 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren wurde auf RT erwärmt und danach, das LM, die gebildeten gemischten Halogenborane $\text{BBr}_{3-n}\text{F}_n$ sowie überschüssiges BBr_3 im ÖV entfernt. Man erhielt 3.3 g (quantitativ), $(^t\text{BuBzN})_2\text{B}^+\text{Br}_4^-$ 4, als beigebraunes Pulver; Zers. $71-73^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2$ (665.75)

ber. C 39.69 H 4.84 N 4.21

gef. C 39.49 H 5.22 N 4.26

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 16).

Infrarot-Spektrum: Abb. 3 (Seite 10).

VERSUCH 1.3: Darstellung von Di(tert.-butylamino)-fluor-
bis(trimethylsilylamino)boran, 10

Zu einer Lösung von 5.4 g (25.8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$ in 70 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren eine Suspension von 3.3 g (25.5 mmol) trockenem LiN^tBu_2 in 20 ml Hexan zugetropft. Nach 48 h Rühren bei RT wurde das Unlösliche abgefrittet und vom Filtrat das LM bis maximal 50 Torr abkondensiert. Bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte die Destillation 6.8 g (84 %), $^t\text{Bu}_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 10, als farblose, klare Flüssigkeit.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{BFN}_2\text{Si}_2$ (318.44)

ber. C 52.81 H 11.40 N 8.80

gef. C 51.90 H 8.13 N 8.81

Molmasse: 318 (MS, ^{11}B , ^{28}Si).

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 17).

VERSUCH 1.4: Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)-tert.-
butyl-trimethylsilylamino-fluor-boran, 12

Zu einer Lösung von 7.25 g (34.7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$, in 70 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren eine Suspension von 5.25 g (43.7 mmol) trockenem $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 60 ml Hexan innerhalb von 3 h zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde vom Unlöslichen abgefrittet und das Hexan bei 50 Torr im Vakuum abkondensiert. Die Destillation bei $73-82^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr ergab 9.6 g (83 %), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$, 12, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{BFN}_2\text{Si}_3$ (334.51)

ber. C 46.68 H 10.85 N 8.37

gef. C 46.97 H 9.98 N 8.43

Molmasse: 334 (MS, ^{11}B , ^{28}Si).

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 18).

VERSUCH 1.5: Darstellung von (Benzyl-tert.-butylamino)-(tert.-butyl-trimethylsilylamino)fluor-boran, 14

Zu 7.5 g (30.4 mmol) $^t\text{BuBzN-BF}_2$ in 50 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren eine Suspension von 4.6 g (30.4 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 70 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT trennte man Unlösliches ab. Vom Filtrat wurde das LM bei 50 Torr abkondensiert. Die Destillation lieferte bei $110^\circ\text{C}/0.01$ Torr 7.5 g (73 %), $^t\text{BuBzNB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 14, als farblose Flüssigkeit, die zu einer wachsartigen Masse, Schmp. $37-41^\circ\text{C}$, erstarrte.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BF}_2\text{N}_2\text{Si}$ (336.38)

ber. C 64.27 H 10.19 N 8.33

gef. C 64.40 H 11.00 N 8.23

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 17).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bis(amino)bor(+1)-iodiden.

Zu ca. 2 - 3 mmol des Amino-imino-borans in ca. 20 ml Pentan, tropfte man bei -35°C die entsprechende stöchiometrische Menge an Me_3SiI , gelöst in 15 ml Pentan, langsam zu. Beim Auftauen auf RT bildete sich ab -20°C ein farbloser, voluminöser Niederschlag. Bei RT wurde noch 2 h gerührt, danach der Niederschlag abgefrittet, mit etwas Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ansatzgrößen, Ausbeuten, Schmp- bzw. Zersetzungspunkte und analytische Daten sind nachstehend zusammengefaßt.

VERSUCH 1.6: Darstellung von Bis(tert.-butyl-trimethylsilyl)-amino-bor(+1)iodid, 8.

Ansatzgröße: 0.79 g (3.5 mmol) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$; 0.45 ml (3.5 mmol) Me_3SiI .

Ausbeute: 0.85 g (57 %), farbloses $(^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N})_2\text{B}^+\text{I}^-$, 8.

Schmelzpunkt: $89-95^\circ\text{C}$ (Zers.)

Analytische Daten:

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{BIN}_2\text{Si}_2$ (426.34)

ber. C 39.44 H 8.51 N 6.57

gef. C 41.32 H 8.25 N 7.24

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 16).

Infrarot-Spektrum: Abb. 6 (Seite 20).

VERSUCH 1.7: Darstellung von tert.-Butyl(trimethylsilyl)amino-(di-tert.-butylamino)bor(+1)iodod, 9

Ansatzgröße: 1.87 g (8.9 mmol) $t\text{Bu}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$; 1.35 ml (9.0 mmol) Me_3SiI .

Ausbeute: 2.9 g (80 %), farbloses $(t\text{Bu}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu})^+\text{I}^-$, 9.

Schmelzpunkt: 128–132°C

Analytische Daten:

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BIN}_2\text{Si}$ (410.27)

ber. C 43.91 H 8.84 N 6.83

gef. C 42.01 H 9.12 N 6.80

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 16).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bis(amino)bor(+1)-tetrabromoboraten.

Zu ca. 3 mmol des entsprechenden Bis(amino)fluor-borans, gelöst in 15–20 ml CH_2Cl_2 , tropfte man bei -50°C ca. 9 mmol BBr_3 in 10 ml CH_2Cl_2 langsam zu. Danach ließ man innerhalb von 2 h auftauen. Ab 0°C wurde das LM, die gebildeten, gemischten Halogenborane $\text{BBr}_3\text{-nF}_n$ und überschüssiges BBr_3 im ÖV verflüchtigt und bei -196°C kondensiert. Zurück blieben die Tetrabromoborate als farblose bis beige Pulver.

Ansatzgrößen, Ausbeuten, Schmelz- und Zersetzungspunkte, sowie analytische Daten sind nachstehend aufgeführt.

VERSUCH 1.8: Darstellung von Benzyl(tert.-butylamino)-(tert.-butyl-trimethylsilylamino)bor(+1)tetrabromoborat, 15.

Ansatzgröße: 1.0 g (2.97 mmol) $t\text{BuBzNB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 14,
0.7 ml (7.3 mmol) BBr_3 .

Ausbeute: 1.88 g (quantitativ), beiges (${}^t\text{BuBzN}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3){}^t\text{Bu})^+\text{BB}^-$

15.

Schmelzpunkt: 90–93°C (zers.)

Analytische Daten:

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}$ (647.8)

ber. C 33.37 H 5.29 N 4.32

gef. C 30.56 H 5.47 N 4.17

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 17).

VERSUCH 1.9: Darstellung von Bis(tert.-butyl-trimethylsilylamino)bor(+1)tetrabromoborat, 16.

Ansatzgröße: 1.2 g (3.8 mmol) (${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}$)₂BF₃; 1.1 ml (11.5 mmol) BBr₃.

Ausbeute: 2.38 g (quantitativ), farbloses (${}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}$)₂B⁺BBBr₄[−], 16.

Schmelzpunkt: 116–118°C

Analytische Daten:

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_2$ (629.87)

ber. C 26.70 H 5.76 N 4.45

gef. C 24.29 H 5.46 N 4.35

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 17).

Infrarot-Spektrum: Abb. 6 (Seite 21).

VERSUCH 1.10: Darstellung von (Di-tert.-butylamino)-bis(trimethylsilylamino)bor(+1)tetrabromoborat, 17.

Ansatzgröße: 1.05 g (3.3 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 10, 1.0 ml (10.4 mmol) BBr₃.

Ausbeute: 2.05 g (quantitativ), farbloses (${}^t\text{Bu}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)⁺BBBr₄[−], 17.

Schmelzpunkt: 78–80°C

Analytische Daten:

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_2$ (629.87)

ber. C 26.70 H 5.76 N 4.45

gef. C 24.36 H 5.51 N 4.29

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 17).

VERSUCH 1.11: Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)-tert.-butyl(trimethylsilylamino)bor(+1)tetrabromoborat, 18.

Ansatzgröße: 1.24 g (3.7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 12,
1.1 ml (11.5 mmol) BBr_3 .

Ausbeute: 2.38 g (quantitativ), $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu})^+\text{BBr}_4^-$,
18, als farbloses Pulver.

Schmelzpunkt: 83–84°C

Analytische Daten:

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_3$ (645.94)

ber. C 24.17 H 5.62 N 4.34

gef. C 20.35 H 5.55 N 5.02

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 18).

Infrarot-Spektrum: Abb. 6 (Seite 21).

VERSUCH 1.12: Darstellung von Bis(bis(trimethylsilylamino))bor-(+1)tetrabromoborat, 19.

Ansatzgröße: 1.2 g (3.3 mmol) $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{BF}$, 1.0 ml (10.4 mmol) BBr_3 .

Ausbeute: 2.18 g (quantitativ), farbloses $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$,
19.

Schmelzpunkt: 89–94°C

Analytische Daten:

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_4$ (662.02)

ber. C 21.77 H 5.48 N 4.23

gef. C 16.94 H 4.80 N 4.92

Spektroskopische Daten: Tabelle 2 (Seite 18).

VERSUCH 1.13: Darstellung von 1,3,5,7-Tetrakis(trimethylsilyl)-
2,4,6,8-tetrabromo-1,3,5,7,2,4,6,8-tetraaza-
borazocin, 20.

1.88 g (2.83 mmol) Bis(bis(trimethylsilylamino))bor(+1)-
tetrabromoborat 19, wurden in 50 ml CH_2Cl_2 , 2d bei RT gerührt.
 ^{11}B -NMR-spektroskopisch war danach die Zersetzung vollständig.
Das LM und die flüchtigen Bestandteile (Me_3SiBr , $\delta^1\text{H}$: 0.58 ppm)
kondensierte man danach in eine geschlossene Falle ab. Als
nicht flüchtiges Produkt erhielt man 0.99 g (quantitativ),
($\text{Me}_3\text{SiN-BBr}$)₄ 20, als beigefarbenes Pulver; Zersetzung ab 220°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{Br}_4\text{N}_4\text{Si}_4$ (711.64)

ber. C 20.25 H 5.10 N 7.87

gef. C 19.10 H 5.17 N 6.77

Molmasse: 708 (MS, ^{11}B , 79 Br, ^{28}Si).

Versuche zu Kapitel 2

VERSUCH 2.1: Darstellung von tert.-Butyl-isopropylamino-dichlorboran, 23

Zu einer Lösung von 4.0 ml (46.0 mmol) BCl_3 in 70 ml Pentan wurde bei -40°C unter Rühren eine Suspension von 5.6 g (46.0 mmol) trockenem $\text{LiN}^t\text{Bu}^i\text{Pr}$ in 40 ml Pentan langsam zugetropft. Nach Auftauen auf RT rührte man weitere 12 h und frittete danach vom Unlöslichen ab. Vom Filtrat wurde das LM im Vakuum bei 50 Torr eingengt. Die Destillation des Rückstands bei $95-100^\circ\text{C}/12$ Torr lieferte 7.5 g (83 %), $^t\text{Bu}^i\text{PrN-BCl}_2$ 23, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}$ (195.93)

ber. C 42.91 H 8.23 N 7.15

gef. C 43.12 H 8.26 N 7.89

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

VERSUCH 2.2: Darstellung von Chlor(tert.-butylamino)(tert.-butylisopropylamino)boran, 24

Zu 1.97 g (10.0 mmol) $^t\text{Bu}^i\text{PrN-BCl}_2$ 23 in 40 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren eine Suspension von 0.8 g (10.0 mmol) $\text{LiN(H)}^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT wurde Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum verflüchtigt. Zurück blieben 1.72 g (74 %) $^t\text{Bu}^i\text{PrNB(Cl)-N(H)}^t\text{Bu}$ 24, als farblose, ölige Flüssigkeit.

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BClN}_2$ (232.61)

ber. C 56.81 H 11.27 N 12.04

gef. C 57.10 H 11.46 N 13.12

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

Infrarot-Spektrum: Abb. 10 (Seite 46).

VERSUCH 2.3: Darstellung von tert.-Butylimino(tert.-butylisopropylamino)boran, 25.

Zu 1.6 g (6.7 mmol) $^t\text{Bu}^i\text{PrNB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$ 24, in 30 ml Hexan tropfte man bei RT eine Suspension von 1.0 g (6.7 mmol) trockenem $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan. Nach 4 h Rühren wurde Unlösliches abgetrennt und alles Flüchtige abkondensiert. Es wurden 1.08 g (82 %), $^t\text{Bu}^i\text{PrN-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 25 erhalten; zur Aufbewahrung wurde eine verdünnte, ca. 1 molare Lösung in Pentan hergestellt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BN}_2$ (196.15)

ber. C 67.36 H 12.85 N 14.28

gef. C 66.95 H 12.94 N 12.73

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

Infrarot-Spektrum: Abb. 10 (Seite 46).

VERSUCH 2.4: Darstellung von tert.-Butylamino(tert.-butyltrimethylsilylamino)chlor-boran, 28.

Zu 3.83 g (16.9 mmol) $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-BCl}_2$ in 50 ml Hexan wurde bei RT unter Rühren eine Suspension von 1.34 g (16.9 mmol) $\text{LiN}(\text{H})^t\text{Bu}$ in 15 ml Hexan langsam innerhalb von 1.5 h zugefügt. Über Nacht wurde gerührt, danach vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum verflüchtigt. Die Destillation des Rückstands bei $45-46^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte 3.2 g (73 %) $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-B}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$ 28, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{BClN}_2\text{Si}$ (262.71)

ber. C 50.29 H 10.74 N 10.66

gef. C 52.21 H 11.50 N 10.55

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

VERSUCH 2.5: Darstellung von (tert.-Butylamino)-bis(trimethylsilylamino)fluorboran, 29.

Zu 4.02 g (19.2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ in 50 ml Pentan tropfte man bei RT eine Suspension von 2.52 (19.2 mmol) $\text{LiN(H)}^t\text{Bu}$ in 80 ml Pentan, langsam, innerhalb von 45 min zu. Nach 3h Rühren wurde vom Unlöslichen abgetrennt und das LM im Vakuum bei 10 Torr verflüchtigt. Es blieben 3.88 g (78 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB(F)N(H)}^t\text{Bu}$, 29, als farblose Flüssigkeit zurück.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BFN}_2\text{Si}_2$ (262.32)

ber. C 45.80 H 10.76 N 10.68

gef. C 46.02 H 10.91 N 11.32

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

VERSUCH 2.6: Darstellung von (tert.-Butylamino)-bis(trimethylsilylamino)chlorboran, 30.

Zu 4.6 g (19.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BCl}_2$, gelöst in 40 ml Pentan, tropfte man bei RT eine Suspension von 2.54 g (19.0 mmol) $\text{LiN(H)}^t\text{Bu}$ in 25 ml Pentan, langsam, innerhalb von 30 min. zu. Es wurde dann über Nacht gerührt, anschließend Unlösliches abgefrittet und das LM bei 50 Torr in eine Falle kondensiert. Die Destillation des Rückstands bei $46-52^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr lieferte 4.45 g (84 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB(Cl)N(H)}^t\text{Bu}$ 29, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BClN}_2\text{Si}_2$ (278.78)

ber. C 43.08 H 10.12 N 10.05

gef. C 41.67 H 9.79 N 10.28

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

VERSUCH 2.7: Darstellung von (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)chlor(2.6-diisopropylanilino)boran, 33.

Zu 8.6 g (36.5 mmol) $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ in 100 ml Pentan, tropfte man innerhalb von 45 min. eine Suspension von 6.5 g (35.5 mmol) Lithium-2.6-diisopropylanilid in 70 ml Pentan. Über Nacht wurde bei RT gerührt; anschließend vom Unlöslichen abgetrennt und das LM bei reduziertem Druck vollständig verflüchtigt und bei -196°C in eine Falle kondensiert. Man isolierte 10.4 g (73 %) $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ 33, als gelbliche, viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BClN}_2\text{Si}$ (366.86)

ber. C 62.21 H 9.89 N 7.64

gef. C 61.09 H 10.01 N 7.41

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

VERSUCH 2.8: Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)(2.6-diisopropylanilino)fluorboran, 34.

Zu 4.20 g (20.2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ in 80 ml Hexan, tropfte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 3.71 g (20.0 mmol) Lithium-2.6-diisopropylanilid in 50 ml Hexan, langsam, innerhalb von 30 min. zu. Nach 5h Rühren wurde Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum vollständig abkondensiert. Zurück blieben 6.3 g (86 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ 34, als orangefarbenes, viskoses Öl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BFN}_2\text{Si}_2$ (366.48)

ber. C 58.99 H 9.90 N 7.64

gef. C 59.55 H 9.91 N 7.71

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

VERSUCH 2.9: Darstellung von Chlor(1.1.3.3 tetramethylbutylamino)(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 37.

Zu einer Lösung von 7.26 g (32.7 mmol) tmpBCl_2 in 100 ml Hexan fügte man unter Rühren bei RT langsam, innerhalb von 45 min. eine Suspension von 4.42 g (32.7 mmol) $\text{LiN(H)CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ in 70 ml Hexan hinzu. Nach 2h Rühren wurde Unlösliches abgefrittet und vom Filtrat das LM im Vakuum vollständig verflüchtigt. Die Destillation des Rückstands lieferte bei $90^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr 8.5 g (82 %) $\text{tmpB(Cl)N(H)CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ 37, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BClN}_2$ (314.75)

ber. C 64.87 H 11.53 N 8.90

gef. C 65.26 H 11.88 N 8.92

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

VERSUCH 2.10: Darstellung von (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)chlor(1.1.3.3-tetramethylbutylamino)boran, 38.

6.3 g (28.0 mmol) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ wurden in 50 ml Pentan gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man unter Rühren eine Suspension von 3.8 g (28.1 mmol) $\text{LiN(H)CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ in 70 ml Pentan bei RT langsam, innerhalb von 45 min. zu. Nach Rühren über Nacht trennte man Unlösliches ab. Vom Filtrat wird im Vakuum alles Flüchtige in eine, auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Zurück blieben 6.96 g (73 %) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB(Cl)N(H)CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ 38, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BClN}_2\text{Si}$ (318.73)

ber. C 56.48 H 11.38 N 8.78

gef. C 59.88 H 12.18 N 8.93

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

VERSUCH 2.11: Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)-fluor-(1.1.3.3-tetramethylbutylamino)boran, 39.

Zu 3.53 g (16.9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$, gelöst in 100 ml Pentan, tropfte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 2.3 g (16.9 mmol) $\text{LiN}(\text{H})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$ in 30 ml Pentan langsam, innerhalb von 30 min. hinzu. Nach 5h Rühren wird Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum verflüchtigt. Zurück blieben 4.63 g (86 %) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$, 39, als farblose, viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{BFN}_2\text{Si}_2$ (318.44)

ber. C 52.81 H 11.40 N 8.80

gef. C 51.73 H 11.52 N 8.93

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Amino-imino-borane.

Zu 5 - 10 mmol des entsprechenden Bis(amino)halogen-borans, $\text{R}_2\text{NB}(\text{X})\text{N}(\text{H})\text{R}'$, gelöst in 50 ml Pentan, tropfte man bei RT unter Rühren die entsprechende stöchiometrische Menge an $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 20 ml Pentan suspendiert, zu. Nach 2 bis 5h Reaktionszeit war die HX-Eliminierung vollständig, danach trennte man vom Unlöslichen ab und kondensierte alles Flüchtige ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ und LM) in eine auf -196°C gekühlte Falle. Zurück blieben die Amino-imino-borane als farblose bis hellbraune Flüssigkeiten, die als 0.7 - 1.0 molare Lösungen in Pentan bei -18°C aufbewahrt wurden.

Ansatzgrößen, Ausbeuten, Reaktionszeit, sowie analytische Daten sind nachstehend aufgeführt.

VERSUCH 2.12: Darstellung von (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)(2.6-diisopropylphenylimino)boran, 35.

Ansatzgröße: 2.04 g (5.5 mmol) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$, 33; 0.9 g (5.8 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$.

Reaktionszeit: 5h

Ausbeute: 1.6 g (80 %), hellbraunes-viskoses $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}=\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ 35

Analytische Daten:

 $C_{19}H_{35}BN_2Si$ (330.39)

ber. C 69.07 H 10.68 N 8.48

gef. C 68.14 H 10.09 N 8.04

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 43).

Infrarot-Spektrum: Abbildung 10 (Seite 47).

VERSUCH 2.13: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amino,-
(2.6-diisopropylphenylimino)boran, 36.

Ansatzgröße: 2.56 g (7.0 mmol) $(Me_3Si)_2NB(F)N(H)C_6H_2^iPr_2$,
34; 1.06 g (7.0 mmol) $LiN(SiMe_3)^tBu$.

Reaktionszeit: 5h

Ausbeute: 1.9 g (76 %), oranges $(Me_3Si)_2N-B\equiv NC_6H_2^iPr_2$,
36.

Analytische Daten:

 $C_{18}H_{35}BN_2Si_2$ (346.47)

ber. C 62.40 H 10.18 N 8.08

gef. C 61.60 H 10.28 N 7.18

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

VERSUCH 2.14: Darstellung von (1.1.3.3-tetramethylbutylimino)-
(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 40.

Ansatzgröße: 3.6 g (11.5 mmol) $tmpB(Cl)N(H)CMe_2CH_2CMe_3$, 37;
1.8 g (11.6 mmol) $LiN(SiMe_3)^tBu$.

Reaktionszeit: 2h

Ausbeute: 2.6 (82 %), farbloses $tmpB\equiv NCMe_2CH_2CMe_3$, 40.

Analytische Daten:

 $C_{17}H_{35}BN_2$ (278.29)

ber. C 73.37 H 12.68 N 10.07

gef. C 72.26 H 12.03 N 9.90

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

VERSUCH 2.15: Darstellung von (tert.-Butyl-trimethylsilylamino)(1.1.3.3-tetramethylbutylimino)boran, 41

Ansatzgröße: 3.48 g (11.0 mmol) $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{NB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$
38; 1.65 g (11.0 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$

Reaktionszeit: 2h

Ausbeute: 2.4 g (78 %), farbloses $t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$,
41.

Analytische Daten:

$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{Si}$ (282.36)

ber. C 63.81 H 12.49 N 9.92

gef. C 63.27 H 10.88 N 9.70

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

Infrarot-Spektrum: Abb. 10 (Seite 47).

VERSUCH 2.16: Darstellung von Bis(trimethylsilylamino)(1.1.3.3-tetramethylbutylimino)boran, 42.

Ansatzgröße: 1.9 g (6.2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}(\text{F})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$,
 39; 0.95 g (6.2 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$.

Reaktionszeit: 2h

Ausbeute: 1.5 g (84 %), farbloses $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$,
42.

Analytische Daten:

$\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (298.43)

ber. C 56.35 H 11.82 N 9.39

gef. C 55.44 H 11.28 N 8.81

Spektroskopische Daten: Tabelle 4 (Seite 44).

Versuche zu Kapitel 3

VERSUCH 3.1: Darstellung von (tert.-Butyl-trimethylsilyl-amino)difluorboran.

4.71 g (31.0 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ wurden in 50 ml Pentan suspendiert und bei -15°C unter Rühren zu 11.8 ml (94.0 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 80 ml Ether langsam getropft, dabei entstand eine klare Lösung. Beim Auftauen auf RT setzte ab 0°C Niederschlagsbildung ein. Bei RT wurde über Nacht gerührt und überschüssiges $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ durch Zugabe von 15 g LiF komplexiert (2d Rühren bei RT). Nach Abfritzen vom Unlöslichen wurde alles Flüchtige bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation des Rückstands bei $45^\circ\text{C}/20$ Torr lieferte 2.2 g (37 %) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{BF}_2$, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NSi}$ (193.12)

ber. C 43.54 H 9.39 N 7.25

gef. C 43.21 H 9.31 N 7.20

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 63).

VERSUCH 3.2: Darstellung von tert.-Butyl(tert.-butyl-trimethylsilylamino)chlorboran.

Zu 2.6 g (11.7 mmol) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{BCl}_2$, gelöst in 30 ml Pentan, tropfte man bei -50°C 6.4 ml (11.7 mmol) einer 1.6 M $^t\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan langsam, innerhalb von 10 min. zu. Die Reaktionslösung blieb dabei klar, d.h. es bildete sich kein LiCl . Auch nach Auftauen auf RT fiel kein LiCl aus. Das LM wurde deshalb im Vakuum entfernt. Nachdem etwa 60% abkondensiert worden waren, setzte eine heftige Reaktion ein, die durch externes Kühlen gemäßig wurde. Danach lag eine Suspension vor, von der Unlösliches abgetrennt wurde. Das vom LM befreite Filtrat lieferte bei der Destillation 2.1 g (72 %) $^t\text{BuB}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ vom Sdp. $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, als farblose Flüssigkeit.

$C_{11}H_{27}BClNSi$ (247.70)

ber. C 53.34 H 10.99 N 5.65

gef. C 53.02 H 10.81 N 5.48

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 63).

VERSUCH 3.3: Darstellung von tert.-Butyl(tert.-butyl-trimethylsilylamino)fluorboran, 43a.

Zu 0.94 g (4.9 mmol) $tBu(SiMe_3)N-BF_2$, gelöst in 40 ml Pentan, tropfte man bei $-60^\circ C$ 3.1 ml einer 1.6 M $tBuLi$ -Lösung in Hexan, die auf 10 ml mit Pentan verdünnt wurde. Unter Rühren taute man auf RT auf. Nach 6 h Rühren trennte man Unlösliches ab. Das Lösungsmittel wurde bei 150 Torr im Vakuum entfernt. Die Destillation des Rückstands mit einer Mikrobrücke lieferte 0.82 g (72 %) $tBuB(F)N(SiMe_3)tBu$ vom Sdp. $38^\circ C/2 \cdot 10^{-3}$ Torr, als farblose Flüssigkeit.

$C_{11}H_{27}BFNSi$ (231.44)

ber. C 54.13 H 11.77 N 6.06

gef. C 58.86 H 11.48 N 5.98

Molmasse: 231 (MS, ^{11}B , ^{28}Si)

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 63).

VERSUCH 3.4: Darstellung von tert.-Butyl(bis-trimethylsilylamino)fluorboran, 43.

Zu 2.8 g (13.4 mmol) $(Me_3Si)_2N-BF_2$, gelöst in 30 ml Pentan wurden unter Rühren bei $-50^\circ C$ 8.0 ml einer 1.6 M $tBuLi$ -Lösung in Hexan, verdünnt mit Pentan auf 20 ml, innerhalb von 30 min. getropft. Nach Auftauen auf RT wurde vom Unlöslichen abgefrittet und das LM bei 100 Torr entfernt. Die Destillation des Rückstands lieferte 2.8 g (85 %) $tBuB(F)N(SiMe_3)_2$ 43, vom Sdp. $27-28^\circ C/10^{-3}$ Torr als farblose Flüssigkeit.

$C_{10}H_{27}BNFSi_2$ (247.31)

ber. C 48.57 H 11.00 N 5.66

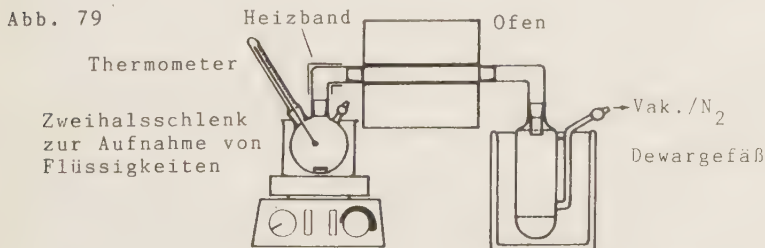
gef. C 48.21 H 10.63 N 5.67

Molmasse: 247 (MS, ^{11}B , ^{28}Si)

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 63).

Beschreibung der Gasphasenthermolyseapparat

Die Thermolyseapparat (Abb. 79) bestand aus einem waagrecht angeordneten, längs zu öffnenden, elektrisch beheizbaren Ofen, dessen Heizleistung über einen Transformator gesteuert wurde. Die Heizcharakteristik des Ofens wurde experimentell ermittelt. In die 18.5 cm lange Heizzone des Ofens wurde ein 25 cm langes gerades Quarzrohr von 1 cm Durchmesser eingebaut, das mit Quarz-Raschig-Ringen gefüllt war um einen guten Wärmekontakt beim Substanzdurchtritt sicherzustellen.



Außerhalb der Heizzone wurde das Quarzrohr über Schliffe mit den restlichen, aus Normalglas bestehenden Glasteile der Apparatur verbunden. Als Schliffett dient APIEZON[®] Hochtemperatur-Vakuumm fett. Am hinteren Ende befand sich ein, mit flüssigem Stickstoff kühlabares Vorlagegefäß, über dessen ca. 2 cm oberhalb des Gefäßbodens angebrachten Schlenkansatz die Anlage zum Hochvakuum system verbunden wurde. Die zu pyrolysierenden Flüssigkeiten destillierte man aus einem Zweihalsschlenk-Kolben, über ein beheizbares Winkelstück (um Kondensation zu vermeiden) direkt in das Ofenrohr.

Entscheidend für eine erfolgreiche Thermolyse ist neben der optimalen Ofentemperatur (max. 500°C) das langsame Eindestillieren der Substanz und ein konstanter N₂-Füllstand im Vorlage-Dewargefäß.

VERSUCH 3.5: Darstellung von tert.-Butyl(trimethylsilyl-imino)boran, 44 und dessen Dimeres, das 1.3-Bis(trimethylsilyl)-2.4-di(tert.-butyl)-1.3-diaza-2.4-diboretidin, 44a.

2.5 g (10.0 mmol) $t\text{BuB(F)N}(\text{SiMe}_3)_2$ 43, wurden bei einer Ausgangsbadtemperatur von 30–35°C bei 450°C in 2h durch die oben beschriebene Thermolyseapparatur destilliert. Die in der Falle aufgefangenen Reaktionsprodukte wurden bei -50°C in CDCl_3 aufgenommen und sofort ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des gebildeten Me_3SiF ($\delta^1\text{H}$: 0.2, $^3\text{J}^{19}\text{F}^1\text{H}$: 7.4 Hz), blieb das Diazadiboretidin 44a als farbloses, kristallines Pulver vom Schmp. 75–79°C zurück.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (310.26)

ber. C 54.20 H 11.70 N 9.03

gef. C 51.48 H 11.36 N 9.09

Spektroskopische Daten von 44a: Tabelle 5 (Seite 63).

Infrarot-Spektrum des Monomeren 44: Abb. 14 (Seite 67).

VERSUCH 3.6: Darstellung von Amino-triisopropylsilan, 45.

4.5 g (23.3 mmol) $^i\text{Pr}_3\text{SiCl}$, in 15 ml Benzol gelöst, wurden zu einem siedenden Benzol-Ether-Gemisch (5:1), das 1.1 g (28.2 mmol) suspendiertes NaNH_2 enthielt, getropft. Über Nacht wurde unter Rückfluß gehalten. Vom Unlöslichen danach abgetrennt und vom Filtrat im Vakuum bei 50 Torr alles Flüchtige verjagt. Die Destillation des Rückstands ergab 2.62 g (65 %) $^i\text{Pr}_3\text{Si-NH}_2$, 45 vom Sdp. 26°C/2 10^{-3} Torr, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NSi}$ (173.28)

ber. C 62.38 H 13.38 N 8.08

gef. C 62.21 H 13.27 N 8.01

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 63).

VERSUCH 3.7: Darstellung von Chlor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)(triisopropylsilylamino)boran, 46.

Zu 2.0 g (9.0 mmol) tmp-BCl₂, gelöst in 30 ml Pentan, tropfte man unter Rühren bei RT 1.87 g (10.5 mmol) LiN(H)SiⁱPr₃, suspendiert in 50 ml Pentan langsam zu. Nach Rühren über Nacht lag ein farbloser Niederschlag vor. Von diesem wurde abgetrennt und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei 130°C/10⁻³ Torr lieferte 2.8 g (78 %) tmp-B(Cl)N(H)SiⁱPr₃, 46, als farblose Flüssigkeit.

C₁₈H₄₀BClN₂Si (358.88)

ber. C 60.24 H 11.23 N 7.81

gef. C 60.39 H 10.30 N 7.80

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

VERSUCH 3.8: Darstellung von (2.2.6.6-Tetramethylpiperidino)(triisopropylsilylimino)boran, 47.

1.3 g (3.6 mmol) tmp-B(Cl)N(H)SiⁱPr₃ 46, wurden in 30 ml Hexan gelöst. Bei RT tropfte man unter Rühren eine Suspension von 0.6 g (3.8 mmol) LiN(SiMe₃)^tBu in 10 ml Pentan zu. Danach wurden weitere 6h gerührt, das Unlösliche abgetrennt und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum vollständig verflüchtigt. Aus dem farblosen, viskosen Rückstand erhält man aus wenig Pentan bei -78°C Kristalle, die jedoch bei RT wieder zu einer viskosen Flüssigkeit zerfließen, die spektroskopisch und analytisch untersucht wurde.

C₁₈H₃₉BN₂Si (322.42)

ber. C 67.06 H 12.19 N 8.69

gef. C 66.76 H 11.89 N 8.72

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

Infrarot-Spektrum: Abb. 14 (Seite 67).

VERSUCH 3.9: Darstellung von Chlor(2.2-diisopropylhydrazino)-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 50.

Zu 2.3 g (10.4 mmol) tmp-BCl₂ in 50 ml Hexan, tropfte man bei RT eine Suspension von 1.27 g (10.5 mmol) LiN(H)NⁱPr₂ in 25 ml Hexan langsam zu. Nach 24 h Rühren wurde der Niederschlag abgetrennt und das LM im Vakuum bei 50 Torr entfernt. Die Destillation des flüssigen Rückstands bei 110°C/10⁻³Torr ergab 2.4 g (72 %) tmp-B(Cl)N(H)NⁱPr₂ 50, das zu einer weichen Masse vom Schmp. 38-40°C erstarrte.

C₁₅H₃₃BClN₃ (301.71)

ber. C 59.71 H 11.02 N 13.98

gef. C 61.15 H 10.86 N 15.93

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

VERSUCH 3.10: Darstellung von Chlor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)(N-2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidinyI-amino)boran, 51.

Zu 1.18 g (5.3 mmol) tmp-BCl₂, gelöst in 30 ml Hexan, fügte man bei RT eine Suspension von 0.86 g (5.3 mmol) LiN(H)tmp in 25 ml Hexan langsam zu. Nach Rühren über Nacht wurde vom Unlöslichen abgefrittet und alles Flüchtige im Vakuum in einer auf -196°C gekühlten Falle aufgefangen. Der feste Rückstand wurde aus 5 ml Pentan bei -78°C umgelöst. Ausbeute: 1.5 g (83 %) tmp-B(Cl)N(H)tmp 51, farblose, watteartige Kristalle vom Schmp. 91-94°C.

C₁₈H₃₇BClN₃ (341.78)

ber. C 63.26 H 10.91 N 12.29

gef. C 63.01 H 11.19 N 11.89

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

VERSUCH 3.11: Darstellung von (2.2.6.6-Tetramethylpiperidino)-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidiny1)iminoboran, 53.

Zu 1.3 g (3.8 mmol) tmp-B(Cl)N(H)tmp 51, gelöst in 40 ml Hexan, fügte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 0.75 g (4.8 mmol) LiN(SiMe₃)^tBu in 20 ml Hexan langsam zu. Nach Rühren über Nacht, wurde vom Niederschlag abgetrennt und vom Filtrat im Vakuum alles Flüchtige entfernt. Der nahezu farblose, hochviskose Rückstand wurde in 5 ml Pentan gelöst, und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 0.95 g (82 %) tmpB≡Ntmp, 53, vom Schmp. 55-61°C.

C₁₈H₃₆BN₃ (305.32)

ber. C 70.81 H 11.88 N 13.76

gef. C 67.26 H 11.57 N 12.83

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

Infrarot-Spektrum: Abb. 14 (Seite 68).

VERSUCH 3.12: Darstellung von Chlor(di-tert.-butylphosphyl-amino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 54.

Zu 5.50 g (28.2 mmol) tmp-BCl₂, gelöst in 70 ml Hexan, fügte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 4.6 g (27.6 mmol) LiN(H)P^tBu₂ in 50 ml Hexan in 60 min. zu. Anschließend wurde 5h nachgefrührt. Nachdem Unlösliches abgetrennt und das LM vom Filtrat im Vakuum vollständig abkondensiert worden war, blieb ein blaß-rosa, kristallines Pulver zurück. Zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Pentan bei -20°C, liefert das tmp-B(Cl)N(H)P^tBu₂ 54, in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 5.4g (56 %), Schmp. 71-75°C.

C₁₇H₃₇BClN₂P (346.74)

ber. C 58.89 H 10.76 N 8.08

gef. C 59.26 H 11.25 N 8.12

Molmasse: 346 (MS, ¹¹B, ³⁵Cl)

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

VERSUCH 3.13: Darstellung von (Di-tert.-butylphosphylimino)-
(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 56.

Zu 1.60 g (4.6 mmol) $\text{tmp-B(Cl)N(H)P}^t\text{Bu}_2$ 54, gelöst in 50 ml Hexan, fügte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 0.7 g (4.5 mmol) $\text{LiN(SiMe}_3\text{)}^t\text{Bu}$ in 15 ml Hexan hinzu. Nach 12 h Rühren, wurde das Unlösliche abgefrittet. Im Vakuum verjagte man das LM vom Filtrat vollständig. Der viskose Rückstand wurde in 5 ml Hexan aufgenommen. Bei -78°C kristallisierten 0.97 g (68 %) $\text{tmpB}\equiv\text{NP}^t\text{Bu}_2$ 56, Schmp. $53-55^\circ\text{C}$ in farblosen Prismen aus.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{P}$ (310.27)

ber. C 65.81 H 11.70 N 9.03

gef. C 62.64 H 12.04 N 9.03

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 64).

Infrarot-Spektrum: Abb. 14 (Seite 68).

VERSUCH 3.14: Darstellung von Chlor(di-tert.-butylarsylamino)
(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 55.

3.50 g (16.6 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{AsN(H)Li}$, suspendiert in 15 ml Hexan wurden bei RT unter Rühren zu 3.70 g (16.7 mmol) tmp-BCl_2 in 50 ml Hexan in 20 min getropft. Nach Rühren über Nacht wurde Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat das LM vollständig verflüchtigt. Die Kristallisation des Rückstandes aus wenig Pentan bei -78°C lieferte 5.7 g (87 %) $\text{tmp-B(Cl)N(H)As}^t\text{Bu}_2$ 55, in farblosen Kristallen vom Schmp. $58-63^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{AsBClN}_2$ (390.68)

ber. C 52.26 H 9.55 N 7.17

gef. C 51.73 H 9.22 N 7.02

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

VERSUCH 3.15: Darstellung von (Di-tert.-butylarsylimino)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 57.

2.76 g (7.1 mmol) $\text{tmp-B(Cl)N(H)As}^t\text{Bu}_2$ 55, wurden in 60 ml Hexan gelöst. Bei RT tropfte man unter Rühren 1.2 g (7.7 mmol) $\text{LiN(SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 25 ml Benzol zu. Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Über Nacht wurde bei RT gerührt, dann vom Unlöslichen abgetrennt; alle flüchtigen Bestandteile wurden vom Filtrat unter reduziertem Druck entfernt. Umlösen des Rückstands aus wenig Pentan lieferte bei -78°C 1.71 g (68 %) $\text{tmpB}\equiv\text{NAs}^t\text{Bu}_2$ 57, in farblosen Kristallen vom Schmp. $43-47^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{AsBN}_2$ (354.22)

ber. C 57.64 H 10.24 N 7.91

gef. C 55.32 H 9.70 N 7.93

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

Infrarot-Spektren: Abb. 14 (Seite 68).

VERSUCH 3.16: Darstellung von 2-Chloro-1.3-di-tert.-butyl-1.3-diazaborolidin, 58.

6.50 g (30.0 mmol) $^t\text{BuN(H)C}_2\text{H}_4\text{N(H)}^t\text{Bu}$ wurden zusammen mit 8.3 ml (60.0 mmol) NEt_3 in 25 ml Hexan gelöst. Bei -40°C tropfte man diese Mischung zu 2.6 ml BCl_3 in 70 ml Hexan unter kräftigem Rühren. Es entsteht eine farblose Suspension. Nach Auftauen auf RT hielt man über Nacht unter Rückfluß. Vom ausgefallenen grobkörnigen Ammoniumsalz wurde dekantiert und das LM im Vakuum vollständig entfernt. Die Destillation des Rückstands bei $52^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr brachte 5.26 g (82 %) farblores 58, das zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. $35-36^\circ\text{C}$ erstarrte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BClN}_2$ (216.56)

ber. C 55.46 H 10.24 N 12.94

gef. C 50.95 H 9.60 N 12.99

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

VERSUCH 3.17: Darstellung von 2-Amino-1.3-di-tert.-butyl-1.3-diazaborolidin, 59.

12.8 g (59.0 mmol) des Diazachlorborolidins 58, gelöst in 50 ml Benzol, wurden zu einer siedenden Suspension von 2.30 g (59.0 mmol) NaNH_2 in 50 ml Benzol getroft. Über Nacht wurde unter Rückfluß gehalten, dann von Unlöslichen abgetrennt und das Benzol im Vakuum verjagt. Die Destillation des Rückstands bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ergab 8.1 g (70 %) farbloses 59, das zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. $30\text{--}31^\circ\text{C}$ erstarrte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}_3$ (197.13)

ber. C 60.93 H 12.27 N 21.32

gef. C 61.23 H 11.57 N 22.03

Molmasse: 197 (MS, ^{11}B).

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

VERSUCH 3.18 Darstellung von (1.3-Di-tert.-butyl-1.3-diazaborilidiny1-2-amino)fluor(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 60.

0.94 g (4.6 mmol) $\text{LiN(H)-B}(\text{}^t\text{BuNCH}_2)_2$, in 20 ml Hexan suspendiert, wurden bei RT unter Rühren zu 0.9 ml (4.6 mmol) tmp-BF_2 in 30 ml Hexan zugefügt. Die Substitution erfolgte rasch. Nach Rühren über Nacht wurde Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum entfernt. Die Destillation des viskosen Rückstands bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte 1.3 g (78 %) farbloses $\text{tmpB(F)N(H)B}(\text{}^t\text{BuNCH}_2)_2$ 60, das rasch durchkristallisiert; Schmp. $25\text{--}28^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{FN}_4$ (366.17)

ber. C 62.32 H 11.36 N 15.30

gef. C 62.78 H 11.60 N 16.34

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

VERSUCH 3.19: Darstellung von (1.3-Di-tert.-butyl-1.3.2-diazaborilidinylimino)(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 61.

Zu 1.68 g (4.6 mmol) $\text{tmpB(F)N(H)B}(\text{}^t\text{BuNCH}_2)_2$ 60, gelöst in 60 ml Pentan fügt man unter Rühren bei RT eine Suspension von 0.79 g (5.0 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{}^t\text{Bu}$ in Pentan hinzu. Nach 48 h Rühren wird Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert. Das bräunliche, viskose Aminoimino—boran, 61, läßt sich nicht umkristallisieren. An Rohprodukt wurden 1.32 g (83 %) erhalten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_4$ (346.18)

ber. C 65.92 H 11.65 N 16.18

gef. C 62.87 H 11.19 N 15.93

Spektroskopische Daten: Tabelle 5 (Seite 65).

Infrarot-Spektrum: Abb. 14 (Seite 69).

Versuche zu Kapitel 4

VERSUCH 4.1: Darstellung von (λ^5 -Di-tert.-butyl-thiophosphinyl)imino(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 62.

Zu 1.1 g (3.5 mmol) tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂ 56, gelöst in 10 ml Benzol und 10 ml Pentan, tropfte man bei 15°C 0.114 g (4.4 mmol) Schwefel in 10 ml Benzol in 15 min. zu. Danach rührte man 2h und zog anschließend das LM im Vakuum vollständig ab. Den gelben Rückstand löste man in wenig Pentan. Bei -78°C erfolgte Kristallisation; Ausbeute: 0.87 g (73 %) tmp-B $\equiv$ N-P(S)^tBu₂ 62, als hellgelbes Pulver, Schmp. 62-66°C.

C₁₇H₃₆BN₂PS (342.33)

ber. C 59.65 H 10.60 N 8.18

gef. C 56.99 H 10.58 N 7.65

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 18 (Seite 83).

VERSUCH 4.2: Darstellung von (λ^5 -Di-tert.-butyl-selenaphosphinyl)imino(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 63.

0.22 g (2.8 mmol) Selen wurden bei RT aus einem Kolben langsam zu 0.58 g (1.8 mmol) tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂ 56, gelöst in 10 ml Benzol, zugegeben. Nach 16 h Rühren bei RT war das Selen größtenteils in Lösung gegangen. Unlösliches wurde von der gelben Lösung abgefrittet und danach das Benzol vom Filtrat im Vakuum abkondensiert. Das gelborange, hochviskose Rohprodukt wurde aus wenig Pentan umkristallisiert. Bei -78°C erhielt man 0.47 g (76 %) gelboranges tmp-B $\equiv$ N-P(Se)^tBu₂ 63, vom Schmp. 68-72°C.

C₁₇H₃₆BN₂PSe (389.23)

ber. C 52.46 H 9.32 N 7.20

gef. C 50.09 H 9.33 N 6.48

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 19 (Seite 83).

VERSUCH 4.3: Darstellung von Di-tert.-butyl-methyl-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor-imino)-phosphonium-iodid, 64.

0.10 ml (1.9 mmol) MeI in 10 ml Pentan gelöst, wurden bei -30°C zu 0.46 g (1.5 mmol) $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^{\text{t}}\text{Bu}_2$ 56, in 20 ml Pentan unter Rühren getropft. Während des Auftauens auf RT fiel ab -20°C das Phosphonium-Salz aus. Von dieser Suspension wurden etwa 30 % des Pentans im Vakuum verflüchtigt. Nach Rühren über Nacht trennte man das Phosphonium-Salz ab, wusch mit wenig Pentan und trocknete im ÖV. Man erhielt 0.66 g (97 %) farbloses $(\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^{\text{t}}\text{Bu}_2\text{Me})^+\text{I}^-$ 64, vom Schmp. $158-161^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{BIN}_2\text{P}$ (452.21)

ber. C 47.81 H 8.69 N 6.19

gef. C 47.30 H 8.84 N 5.39

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 20 (Seite 84).

VERSUCH 4.4: Darstellung von (λ^4 -Di-tert.-butyl-phosphanyl-imino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran-Pentacarbonylchrom, 65.

0.45 g (1.4 mmol) $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^{\text{t}}\text{Bu}_2$ 56, wurden mit 0.34 g (1.54 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 50 ml Hexan (15°C) unter Rühren, mit einer wassergekühlten UV-Quecksilberdampf-Tauchlampe (Hanovia S 200 W), die dazu direkt in das entsprechende Schlenkrohr eintauchte, bestrahlt. Nach 180 min. war die zuerst kräftige Gasentwicklung abgeklungen; es lag dann eine gelb-grüne Lösung vor. Von dieser wurde das Hexan im Vakuum entfernt. Bei RT sublimierte man im ÖV überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vom pulverigen Rückstand ab. Umkristallisieren des festen Rückstands aus 2 ml Pentan bei -78°C lieferte 0.4 g (56 %) $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^{\text{t}}\text{Bu}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ 65, vom Schmp. $85-94^{\circ}\text{C}$, als hellgelbes, mikrokristallines Produkt.

$C_{22}H_{36}BCrN_2O_5P$ (502.32)

ber. C 52.60 H 7.22 N 5.38

gef. C 52.83 H 7.56 N 5.37

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 21 (Seite 86).

VERSUCH 4.5: Darstellung von (λ^4 -Di-tert.-butyl-phosphanyl-imino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran-P-pentacarbonylwolfram, 66.

Die Darstellung erfolgte wie vorstehend für 65 beschrieben. Eingesetzt wurden 0.48 g (1.5 mmol) tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂ 56, und 0.56 g (1.6 mmol) W(CO)₆. Ausbeute: 0.58 g (60 %) gelbes tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂·W(CO)₅ 66, vom Schmp. 100-104°C.

$C_{22}H_{36}BN_2O_5PW$ (631.18)

ber. C 41.67 H 5.72 N 4.42

gef. C 41.66 H 5.84 N 4.23

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 22 (Seite 87).

VERSUCH 4.6: Darstellung von (λ^4 -Di-tert.-butyl-phosphanyl-imino)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran-P-dicarbonyl-methylcyclopentadienyl-mangan, 67.

Darstellung analog 65. Eingesetzt wurden 0.5 g (1.6 mmol) tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂ 56, und 0.34 g (1.6 mmol) MeCpMn(CO)₃. Ausbeute: 0.33 g (42 %) gelbes tmp-B $\equiv$ N-P^tBu₂·MeCpMn(CO)₂ 67, vom Schmp. 28-31°C.

$C_{25}H_{43}BMnN_2O_2P$ (500.36)

ber. C 60.01 H 8.66 N 5.26

gef. C 57.90 H 7.80 N 4.60

Spektroskopische Daten: Tabelle 7 (Seite 90).

Infrarot-Spektrum: Abb. 24 (Seite 89).

VERSUCH 4.7: Darstellung von 1-Trimethylsilylimino-2-trimethylsilyl-4-tert.-butyl-3-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1-thia-2.4-diaza-3-boretidin, 71.

0.56 g (2.7 mmol) $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ und 3.7 ml einer 0.8 M Lösung von $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ (2.7 mmol) wurden in 30 ml Hexan 24 Tage bei RT gerührt. Danach zeigte die ^{11}B -NMR-Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz an. Von der Lösung wurde das Hexan im Vakuum entfernt. 1.0 g (89 %) des Cycloaddukts 71, erhielt man aus wenig Pentan bei -78°C in intensiv gelben Kristallen vom Schmp. $58-63^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{BN}_4\text{Si}_2\text{S}$ (428.64)

ber. C 53.24 H 10.52 N 13.03

gef. C 51.52 H 10.48 N 12.36

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

VERSUCH 4.8: Darstellung von Tert.-butyl-(diisopropylamino-hydridoboryl)(hydrido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boryl)amin, 72.

0.92 g (8.1 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{N-BH}_2$, gelöst in 20 ml Pentan, wurden unter kräftigem Rühren zu 12.7 ml eine 0.64 M Lösung von $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan (8.1 mmol), bei RT in 15 min. zugetropft. Nach 2h Rühren wurde das LM verjagt. Die Destillation des Rückstands bei Sdp. $98-100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ergab 1.82 g (67 %) farbloses $\text{tmpB}(\text{H})\text{N}^t\text{BuB}(\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ 72, das schnell zu einer festen Masse vom Schmp. $33-35^\circ\text{C}$ erstarrte.

$\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{N}_3$ (335.20)

Molmasse: 335 (MS, ^{11}B)

ber. C 68.03 H 12.93 N 12.54

gef. C 68.13 H 12.99 N 12.56

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

Infrarot-Spektrum: Abb. 34 (Seite 104).

VERSUCH 4.9: Darstellung von Chlor-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boryl-(tert.-butyl-trimethylsilylamino-chlor-boryl)-tert.-butylamin, 74.

Zu 20 ml einer 0.55 M Lösung von $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan (11.0 mmol), wurden 2.5 ml (11.0 mmol) $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-BCl}_2$ bei RT in 20 ml Pentan in 20 min. zugetropft. Nach Rühren über Nacht entfernte man das LM im ÖV. Umkristallisieren des festen Rückstandes aus 20 ml Pentan bei -18°C lieferte 4.2 g (85 %) farbloses $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuB}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ 74, vom Schmp. $85-90^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Si}$ (448.21)

Molmasse: 448 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

ber. C 53.60 H 10.12 N 9.37

gef. C 53.16 H 9.88 N 9.04

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

VERSUCH 4.10: Darstellung von 2-tert.-Butyl-7.7.11.11.-tetramethyl-1.3.5.5-tetrachlor-2-aza-6-azonia-1.3-dibora-5-borata-4-methylen-spiro-(5.5)-undecan, 76.

Zu einer Lösung von 1.6 g (9.2 mmol) $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ in 50 ml Pentan tropfte man bei -70°C 13.6 ml einer 0.55 M Lösung von $\text{tmp-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan (7.5 mmol). Beim Auftauen auf RT bildete sich ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der mit einer kühlbaren Umkehrfritte isoliert und bei -10°C im ÖV getrocknet wurde. Es wurden 2.04 g (68 %) farbloses 76, vom Schmp. $55-63^\circ\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{B}_3\text{Cl}_4\text{N}_2$ (399.64)

ber. C 42.08 H 7.31 N 7.01

gef. C 42.26 H 7.41 N 6.42

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

VERSUCH 4.11: Darstellung von 2-tert.-Butyl-3-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1-phospha-7-aza-4-azonia (3.2.0)-bicycloheptan-tetrachloroaluminat, 73.

0.97 g (6.5 mmol) Cl-P(NMeCH₂)₂ wurden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst. Bei -70°C tropfte man 0.94 g AlCl₃, suspendiert in 20 ml CH₂Cl₂ zu. Nach 30 min. Rühren lag eine klare Lösung des Phosphenium-Salzes vor, wie ³¹P-NMR-spektroskopisch ($\delta^{31}\text{P}$: 271) festgestellt wurde. Nach Auftauen auf RT wurde die klare Lösung in einen Tropftrichter überführt und zu 12 ml einer 0.55 M Lösung von tmp-B $\equiv$ N^tBu in CH₂Cl₂ bei -70°C zugetropft. Nachdem diese Reaktionsmischung wieder RT erreicht hatte, wurde das LM entfernt und der farblose Rückstand mit 60 ml Hexan gerührt um (tmp-BN^tBu)₂ (ca. 20 %) zu extrahieren. Das so gereinigte Rohprodukt wurde zweimal aus CH₂Cl₂/Pentan umgelöst. Man erhielt 1.5 g (45 %) farbloses Salz 73, vom Schmp. 55-59°C.

C₁₇H₃₇BN₄PA1Cl₄ (508.09)

ber. C 40.19 H 7.34 N 11.03

gef. C 36.26 H 7.13 N 9.28

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

Infrarot-Spektrum: Abb. 35 (Seite 106).

VERSUCH 4.12: Darstellung von Bis(methoxyboryl)-(tert.-butyl-trimethylsilylamino)(methoxyboryl)tert.-butylamin, 77.

Zu 4.0 mmol ^tBu(SiMe₃)N-B $\equiv$ N^tBu 7 -dargestellt durch Gasphasen-thermolyse von 1.3 g (4.0 mmol) (^tBu(SiMe₃)N)₂BF 11- gelöst in 20 ml Pentan, tropfte man bei -65°C 0.4 ml (4.0 mmol) B(OMe)₃ in 10 ml Pentan in 10 min. zu. Nach Auftauen auf RT verjagte man im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile. Zurück blieben 0.85 g (64 %) ^tBu(SiMe₃)NB(OMe)N^tBu(B(OMe)₂), 77, als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_{14}H_{36}B_2N_2O_3Si$ (330.16)

Molmasse: 330 (MS, ^{11}B).

ber. C 50.93 H 10.99 N 8.48

gef. C 48.91 H 10.80 N 7.76

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

VERSUCH 4.13: Darstellung von 1.3.5.7-Tetra-tert.-butyl-2.4.6.8-tetramethoxy-1.3.5.7.2.4.6.8-tetra-azatetraborazocin, 78.

0.75 g (2.3 mmol) $tBu(SiMe_3)NB(OMe)N^tBu(B(OMe)_2)$, 77, wurden in 25 ml Xylol 2 d bei 140 °C gehalten, danach war die Abspaltung von Me_3SiOMe (δ^1H : 0.3; 3.4) vollständig. Von der Lösung entfernte man im Vakuum alles Flüchtige. Der feste Rückstand wurde aus wenig Hexan bei -78 °C umgelöst. Ausbeute: 0.34 g (65 %) ($tBuN-BOMe$)₄ 78, vom Schmp. 245 °C.

$C_{20}H_{48}B_4N_4O_4$ (451.88)

Molmasse: 451 (MS, ^{11}B).

ber. C 53.16 H 10.71 N 12.40

gef. C 54.09 H 10.74 N 12.96

Spektroskopische Daten: Tabelle 10 (Seite 115).

Versuch 4.14: Darstellung von Dichlorarsyl-(chloro-tert.-butyl-trimethylsilylamino-boryl)-tert.-butylamin, 79.

Zu 1.98 g (6.2 mmol) des gasphasenthermolytisch dargestellten $tBu(SiMe_3)N-B\equiv N^tBu$ 7, in 25 ml Hexan, tropfte man bei -60 °C 0.5 ml (6.0 mmol) $AsCl_3$ in 5 ml Pentan. Nach Auftauen auf RT wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Zurück blieben 2.39 g (78 %) 79, von dem, da es sich in Substanz bei RT rasch und unspezifisch zersetzt nur NMR-Spektren aufgenommen wurden. Diese Daten sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Versuche zu Kapitel 5

VERSUCH 5.1: Darstellung von Fluoro-(2'.2'.6'.6'-tetramethyl-piperidino)(2.4.6-tri-tert.-butylphenylphosphino)-boran, 80.

Zu 1.62 ml (8.12 mmol) tmp-BF₂, gelöst in 60 ml Hexan, wurde bei RT eine Suspension von 2.31 g (8.10 mmol) P-Lithio-2.4.6-tri-tert.-butylphenylphosphan in 50 ml Hexan in 1h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Nacht gerührt, danach vom Unlöslichen abgetrennt und der Niederschlag mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach Verjagen des LM vom Filtrat bei reduziertem Druck auf etwa 20% des ursprünglichen Volumens, wurde die Lösung mit Trockeneis gekühlt. Dabei schieden sich im Laufe einer Woche 3.1 g (85 %), gelbes tmpB(F)P(H)C₆H₂^tBu₃ 80, vom Schmp. 140-143°C ab.

C₂₇H₄₈BFNP (447.47)

ber. C 72.47 H 10.81 N 3.13

gef. C 72.70 H 10.68 N 3.03

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 129).

VERSUCH 5.2: Darstellung von 2.4.6-Triisopropylphenylphosphan, 82a.

43.0 g (153 mmol) 1-Brom-2.4.6-triisopropylbenzol wurden in 40 ml Ether gelöst und zu 8.0 g aktiviertem Magnesium-Pulver* so zugetropft, daß die Reaktionslösung schwach siedete. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 2h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen frittete man vom überschüssigen Magnesium direkt in einen Tropftrichter ab. Die so erhaltene Grignard-Lösung tropfte man anschließend zu 13 ml PCl₃ in 150 ml Ether bei -50°C unter Rühren mit einem KPG-Rührer, langsam zu. Momen-tan bildete sich ein dicker Niederschlag des Mg-Halogenids.

* Siehe Darstellung von ^tBuMgCl, Seite 211.

Nach Auftauen über Nacht, wurde Unlösliches abgetrennt und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen. Von dem Filtrat verdampfte man ca. 80% des LM im Vakuum. Bei -18°C kristallisierte das Aryldihalogenphosphan $^1\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-PXY}$, nahezu quantitativ aus. Das im ÖV getrocknete Produkt besitzt einen Schmelzbereich von $90\text{-}101^{\circ}\text{C}$.

20.0 g des Aryldihalogenphosphans wurden in 100 ml Ether gelöst und bei ca. 10°C zu 3.0 g LiAlH_4 , suspendiert in ca. 100 ml Ether zugetropft. Nach Rühren über Nacht, wurde dieser Reaktionsmischung 30 ml dest. H_2O , dem 1.0 g KOH zugesetzt worden waren, vorsichtig zugefügt. Vom Unlöslichen wurde abdekantiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abkondensieren des Ethers im Vakuum, wurde das 2.4.6-Triisopropylphosphan als leicht gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten, die ohne destillative Reinigung, direkt für die Metallierung mit $^n\text{BuLi}$ eingesetzt wurde. Die Gesamtausbeute an Lithiumphosphid lag bei mehreren Ansätzen zwischen 5.9-7.6 g (37-48 %).

VERSUCH 5.3: Darstellung von Chloro-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)(2.4.6-triisopropylphenylphosphino)-boran, 82.

Eine Suspension von 5,78 g (23.8 mmol) $\text{LiP(H)C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$ in 60 ml Hexan, tropfte man bei RT unter kräftigem Rühren zu 5.27 g (23.8 mmol) tmp-BCl_2 , gelöst in 100 ml Hexan in ca. 45 min. zu. Nach 48h Rühren bei RT, trennte man das Unlösliche ab und entfernt vom Filtrat das LM im Vakuum. Die Umkristallisation des festen Rohprodukts aus 20 ml Pentan bei -78°C lieferte 7.85 (78 %) farbloses $\text{tmpB(Cl)P(H)C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$ 82, vom Schmp. $91\text{-}94^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BClNP}$ (422.85)

Molmasse: 422 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

ber. C 68.17 H 10.25 N 3.31

gef. C 66.61 H 10.56 N 3.54

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 128).

VERSUCH 5.4: Darstellung von Fluoro-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)(2.4.6-triisopropylphenylphosphino)-boran, 83.

Die Darstellung erfolgte analog zu den von 82. Eingesetzt wurden 1.8 g (9.5 mmol) tmp-BF₂ und 2.3 g (9.5 mmol) P-Lithio-2.4.6-triisopropylphenylphosphan. Ausbeute: 2.4 g (63 %) tmpB(F)P(H)C₆H₂ⁱPr₃ 83, vom Schmp. 97-105°C.

C₂₄H₄₂BFNP (405.39)

ber. C 71.11 H 10.44 N 3.46

gef. C 69.87 H 10.91 N 3.07

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 129).

VERSUCH 5.5: Darstellung von 1.3-Bis(triisopropylphenyl)-2.4-bis(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diphosphadiboretan, 84.

Zu 1.25 g (3.0 mmol) tmpB(Cl)P(H)C₆H₂ⁱPr₃, 82, gelöst in 40 ml Toluol, tropfte man bei RT eine Lösung von 0.6 g (3.2 mmol) NaN(SiMe₃)₂ in 20 ml Toluol in 10 min. zu. Nach 48h Rühren, wurde vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum vollständig entfernt. Im Kondensat läßt sich HN(SiMe₃)₂ ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen (δ¹H: 0.04). Nach Umkristallisieren des festen Rückstands aus 5 ml Toluol bei -78°C, wurden 0.97 g (83 %) farbloses (tmp-BP-C₆H₂ⁱPr₃)₂, 84, vom Schmp. 265-270°C isoliert.

C₄₈H₈₂B₂N₂P₂ (772.78)

Molmasse: 772 (MS, ¹¹B)

776 (kryoskopisch in Benzol)

ber. C 74.60 H 10.96 N 3.62

gef. C 74.02 H 10.72 N 3.55

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

VERSUCH 5.6: Darstellung von Chloro-(1.1-diethylpropylphosphino)-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)boran, 85.

Zu einer Lösung von 10.8 g (48.7 mmol) tmp-BCl₂ in 100 ml Hexan tropfte man unter Rühren in etwa 45 min. eine Suspension von 6.73 g (48.7 mmol) LiP(H)CEt₃, dargestellt aus ⁿBuli und H₂PCEt₃ in Hexan, in 60 ml Hexan zu. Nach 14h Rühren wurde das Unlösliche abgetrennt und vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende zitronengelbe Öl erstarrte bei Stehenlassen. Umlösen aus wenig Hexan lieferte 12.8 g (83%) zitronengelbens tmpB(Cl)P(H)CEt₃, 85, vom Schmp. 55-59°C.

C₁₆H₃₄BClNP (317.69)

ber. C 60.49 H 10.79 N 4.41

gef. C 56.29 H 10.26 N 4.56

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 128).

Infrarot-Spektrum: Abb. 37 (Seite 131).

VERSUCH 5.7: Darstellung von 1.3-Bis(1.1-diethylpropyl)-2.4-bis(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diphosphadiboretan, 87.

Eine Lösung von 1.53 g (4.8 mmol) tmpB(Cl)P(H)CEt₃, 85, in 40 ml Benzol wurde bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 0.80 g (5.1 mmol) LiN(SiMe₃)^tBu in 20 ml Benzol versetzt. Nach 4d wurde vom Unlöslichen abgetrennt und das LM vollständig im Vakuum verflüchtigt. Im Kondensat war ¹H-NMR-spektroskopisch HN(SiMe₃)^tBu (δ¹H: 0.04, 1.07) nachweisbar. Der feste Rückstand wurde mit wenig Benzol digeriert und über eine Schlenkfritte isoliert. Man erhielt 1.03 g (76 %) gelbes (tmp-BP-CEt₃)₂ 87, vom Schmp. 169-171°C.

C₃₂H₆₆B₂N₂P₂ (562.46)

Molmasse 562 (MS, ¹¹B)

ber. C 68.33 H 11.83 N 4.98

gef. C 66.69 H 11.94 N 5.20

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

Infrarot-Spektrum: Abb. 38 (Seite 131).

VERSUCH 5.8: Darstellung von (Bis-(trimethylsilyl)methyl)-phosphan, 86a.

12.3 g (47.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-PCl}_2$ ⁹⁶⁾, in 50 ml Ether, wurden bei RT zu einer Aufschlämmung von 2.0 g (52.6 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht hydrolysierte man vorsichtig mit 20 ml dest. H_2O , dem 0.5 g KOH zugesetzt worden waren. Vom Niederschlag wurde die Ether-Lösung abdekantiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtrennen vom Trockenmittel, wurde der Ether im Vakuum bei 20 Torr abkondensiert. Die Destillation des flüssigen Rückstands lieferte beim Sdp. $78^\circ\text{C}/20$ Torr 4.8 g (53 %), farbloses $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-PH}_2$ 86a.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{PSi}_2$ (192.39)

ber. C 43.70 H 11.00

gef. C 42.95 H 10.82

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 129).

VERSUCH 5.9: Darstellung von (Bis(trimethylsilyl)methylphosphino)fluor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 86.

Zu 1.5 g (7.6 mmol) tmp-BF_2 , gelöst in 25 ml Pentan, tropfte man unter Rühren bei RT eine Suspension von 1.51 g (7.6 mmol) $\text{LiP(H)CH(SiMe}_3)_2$, erhalten aus dem Phosphan 86a und MeLi/Ether bei -30°C , in 25 ml Pentan, in 20 min. zu. Nach 48h Rühren wurde vom Unlöslichen abgefrittet und das Pentan im Vakuum abkondensiert. Es wurden 2.25 g (82 %) leicht gelbes, viskoses, NMR reines $\text{tmpB(F)P(H)CH(SiMe}_3)_2$ 86 erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{BFNPSi}_2$ (361.44)

ber. C 53.17 H 10.60 N 3.88

gef. C 50.97 H 10.09 N 3.67

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 129).

VERSUCH 5.10: Darstellung von 1.3-Bis(bis(trimethylsilyl)-methyl)-2.4-bis(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diphosphadiboretan, 88.

1.36 g (3.8 mmol) tmpB(F)P(H)CH(SiMe₃)₂ 86 und 0.58 g (3.9 mmol) LiN(SiMe₃)^tBu wurden in 40 ml Benzol 4d unter Rückfluß erhitzt (bei RT findet keine Dehydrohalogenierung statt!). Danach wurde Unlösliches abgetrennt und vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand lieferte, aus 20 ml Toluol bei -78°C umkristallisiert, 0.78 g (65 %) gelbes (tmp-BP-CH(SiMe₃)₂)₂ 88, vom Schmp. 235-238°C.

C₃₂H₇₄B₂N₂P₂Si₄ (682.88)

Molmasse: 682 (MS, ¹¹B, ²⁸Si)

ber. C 56.29 H 10.92 N 4.10

gef. C 53.85 H 10.82 N 5.33

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

VERSUCH 5.11: Darstellung von Di-tert.-butylamino-fluoro-(2.4.-6-triisopropylphenylphosphino)boran, 89.

Zu 2.23 g (12.6 mmol) ^tBu₂N-BF₂ in 30 ml Pentan tropfte man bei RT unter Rühren 3.10 g (12.6 mmol) LiP(H)C₆H₂ⁱPr₃ zu. Es wurde über Nacht gerührt. Danach wurde Unlösliches abgetrennt und der Niederschlag 2x mit Pentan nachgewaschen. Das Filtrat engte man auf 25 % des ursprünglichen Volumens im Vakuum ein. Abkühlen auf -78°C ergab 3.37 g (68 %) hellgelbes ^tBu₂NB(F)P(H)C₆ⁱPr₃ 89, vom Schmp. 40-46°C.

C₂₃H₄₂BFNP (398.38)

ber. C 70.73 H 10.76 N 3.56

gef. C 70.67 H 10.78 N 3.30

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 129).

VERSUCH 5.12: Darstellung von 1.3-Bis(triisopropylphenyl)-2.4-bis(di-tert.-butylamino)-1.3.2.4-diphosphadibor-
etan, 90.

Zu einer Lösung von 1.25 g (8.5 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 20 ml Benzol, tropfte man bei RT unter Rühren 3.3 g (8.4 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{NB}(\text{F})\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3$ 89, in 40 ml Benzol hinzu. Nach Rühren über Nacht wurde vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert. Im Kondensat war ^1H -NMR-spektroskopisch $\text{HN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ ($\delta^1\text{H}$: 0.04, 1.07) nachweisbar. Nach Umkristallisieren des festen Rückstands aus 10 ml Toluol bei -78°C erhielt man 2.4 g (77 %) $(^t\text{Bu}_2\text{N-BP-C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_3)_2$ 90, vom Schmp. $196-208^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (746.74)

ber. C 73.99 H 11.06 N 3.75

gef. C 67.76 H 10.08 N 3.15

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

VERSUCH 5.13: Darstellung von tert.-Butylphosphino-chloro-
(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran.

Zu 2.4 g (10.7 mmol) tmp-BCl_2 , gelöst in 50 ml Hexan, tropfte man bei RT und Rühren eine Suspension von 1.03 g (10.7 mmol) $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$ in 20 ml Hexan, langsam innerhalb von 45 min. zu. Nach 12h Rühren wurde von dem sehr feinen Niederschlag mit einer G4-Umkehrfritte abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei $98-104^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte 1.3 g (45 %) zitronengelbes, viskoses $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{P}(\text{H})^t\text{Bu}$, das beim Stehenlassen durchkristallisierte; Schmp. $42-46^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BClNP}$ (275.61)

ber. C 56.65 H 10.24 N 5.08

gef. C 55.62 H 10.11 N 6.21

Spektroskopische Daten: Tabelle 11 (Seite 128).

VERSUCH 5.14: Darstellung von 1.3-Bis(tert.-butyl)-2.4-bis-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diphosphadiboretan.

Zu 0.57 g (2.0 mmol) tmpB(Cl)P(H)^tBu, gelöst in 15 ml Benzol, tropfte man bei RT eine Lösung von 0.31 g (2.0 mmol) LiN(SiMe₃)-^tBu in 15 ml Benzol zu. Es bildete sich dabei sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 12h Rühren wurde vom Unlöslichen abgefrittet und vom Filtrat alles Flüchtige verjagt. Zurück blieben 0.38 g (80 %) gelbes (tmp-BP^tBu)₂ vom Schmp. 95-101°C.

C₂₆H₅₄B₂N₂P₂ (478.32)

Molmasse: 478 (MS, ¹¹B)

ber. C 65.29 H 11.38 N 5.86

gef. C 63.73 H 11.27 N 5.52

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

VERSUCH 5.15: Darstellung von 2.4-Bis(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3-diphospha-2.4-dibora-(1.1.0)-bicyclobutan, 94.

1.2 g (2.1 mmol) (tmp-BP-CEt₃)₂ 87, in 50 ml Pentan suspendiert, wurden bei 15°C unter Rühren, mit einer wassergekühlten UV-Quecksilberdampf-Tauchlampe (Hanovia S 200 W), die dazu direkt in das entsprechende Schlenkrohr eintauchte, 3h bestrahlt. Während der Bestrahlung war eine klare Lösung entstanden. Das LM entfernte man im Vakuum vollständig und isolierte 0.71 g (92 %) des Heterobicyclobutan-Derivats 94, als orangegelbes Pulver vom Schmp. 138-140°C.

C₁₈H₃₆B₂N₂P₂ (364.07)

Molmasse: 364 (MS, ¹¹B)

ber. C 59.38 H 9.97 N 7.69

gef. C 58.39 H 10.31 N 6.91

Spektroskopische Daten: Tabelle 12 (Seite 130).

Versuche zu Kapitel 6

VERSUCH 6.1: Darstellung von Chlor(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)(chlor-isopropylphosphino)tert.-butylaminoboran, 95.

Zu 50.1 ml einer 0.64 M Lösung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan (32.0 mmol), pipettierte man unter Rühren bei RT 4.68 g (32.3 mmol) $^i\text{PrPCl}_2$ hinzu. Die ^{11}B -NMR-Reaktionskontrolle ergab, daß nach 8d die Addition vollständig war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden sodann im Vakuum entfernt. Zurück blieben 11.7 g (99 %) $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuP}(\text{Cl})^i\text{Pr}$ 95 als farblose, viskose Flüssigkeit, die beim längeren Stehen zu einer weichen Masse vom Schmp. 26–28°C erstarrte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{P}$ (367.15)

Molmasse: 367 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

ber. C 52.34 H 9.33 N 7.63

gef. C 52.54 H 9.32 N 7.71

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (Seite 157).

VERSUCH 6.2: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2-isopropyl-3-(2'.2'.-6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.2.3-azaphosphaboriridin, 96.

10.8 g (29.4 mmol) $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}^t\text{BuP}(\text{Cl})^i\text{Pr}$ 95, gelöst in 20 ml Ether, wurden bei RT unter Rühren zu einer Suspension von 0.38g (59.0 mmol) Lithium-Pulver in 100 ml Ether, das mit etwas HgCl_2 aktiviert worden war, getropft. Danach wurde die Mischung 10d unter Rückfluß gehalten *. Vom Unlöslichen wurde dann abgetrennt und der Ether des Filtrats bis maximal 10 Torr abkondensiert. Zurück blieben 7.1 g (82 %) eines leicht gelb gefärbten, chloridfreien Rohprodukts.

* Je nach Qualität und Zerteilungsgrad des Lithium-Pulvers, ist die Reaktion in der Kälte (–50°C) oder Siedehitze, in wenigen Stunden, oder über Tage hinweg vollständig.

Das Rohprodukt erwies sich nach NMR-Analysen (^1H , ^{13}C , ^{11}B und ^{31}P) als praktisch reines $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^i\text{Pr}$ 96. Beim Versuch der Destillation gingen bei $92^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 5.8 g einer farblosen Flüssigkeit über, die sich als Gemisch von 96 mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ 5 erwiesen hat. Nach 6 wöchigem Stehen kristallisiert aus dieser Mischung $(\text{tmp}-\text{BN}^t\text{Bu})_2$ aus, das abgetrennt wurde. Die isolierte Flüssigkeit war praktisch reines 96.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{P}$ (296.25)

Molmasse: 296 (MS, ^{11}B)

311 (kryoskopisch, Benzol)

ber. C 64.82 H 11.57 N 9.46

gef. C 63.22 H 11.08 N 9.09

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (Seite 157).

Infrarot-Spektrum: Abb. 48 (Seite 148).

VERSUCH 6.3: Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-isopropyl-3-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.2.4.3-thiaazaphosphaboretidin-4-sulfid, 97.

1.05 g (3.6 mmol) des Azaphosphaboriridins 96, wurden zusammen mit 0.3 g (9.4 mmol) Schwefel in 30 ml Benzol 16h bei RT gerührt. Das Benzol wurde dann im Vakuum verflüchtigt und der farblose Rückstand in 5 ml Hexan aufgenommen. Von Unlöslichem wurde abgetrennt und das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt. Bei -78°C kristallisierten 0.8 g (62 %) farblores $\text{tmpB}(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}(\text{S})_2^i\text{Pr}$ 97, vom Schmp. $59-63^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{PS}_2$ (360.37)

Molmasse: 360 (MS, ^{11}B , ^{32}S)

ber. C 53.30 H 9.51 N 7.77

gef. C 59.90 H 11.40 N 6.94 *

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (Seite 157).

* Die C,H-Elementaranalyse lieferte vollkommen falsche Werte, die Verbindung ist jedoch durch ihre Kernresonanzdaten eindeutig charakterisiert.

VERSUCH 6.4: Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-isopropyl-3-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.2.4.3-selenaazaphosphaboretidin-4-selenid, 98.

0.55 g (1.9 mmol) Azaphosphaboriridin 96, wurden mit 0.64 g (8.1 mmol) grauem Selen-Pulver bei RT gerührt. In 14h bildete sich eine orange gefärbte Lösung. Nicht abreagiertes Selen wurde abgefiltert und vom Filtrat des Benzol im Vakuum vollständig entfernt. Umkristallisieren des festen Rückstands aus 5 ml Pentan lieferte 0.61 g (71 %) oranges tmpB(N^tBu)P(Se)₂ⁱPr 98, vom Schmp. 64-67°C.

C₁₆H₃₄BN₂PSe₂ (454.17)

ber. C 42.31 H 7.55 N 6.17

gef. C 40.34 H 7.67 N 5.89

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (Seite 157).

VERSUCH 6.5: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2-isopropyl-3-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.2.3-azaphosphaboriridin-P-(pentacarbonyl)chrom, 101.

1.21 g (4.0 mmol) des Azaphosphaboriridins 96 wurden zusammen mit 0.93 g (4.2 mmol) Cr(CO)₆ in 50 ml Pentan, bei 15°C, 65 min. dem Licht einer Hg-UV-Tauchlampe (Hanovia S 200 W) ausgesetzt. Dabei war Anfangs eine kräftige Gasentwicklung feststellbar. Die Lösung färbte sich dunkelbraun und wurde durch Filtrieren geklärt, danach entfernte man im Vakuum das LM zu ca. 80%. Bei -78°C kristallisierten 1.23 g (63 %) beigegelbes tmpB(N^tBu)PⁱPr Cr(CO)₅ 101, vom Schmp. 88-92°C aus.

C₂₁H₃₄BCrN₂O₅P (488.30)

ber. C 51.66 H 7.02 N 5.74

gef. C 47.88 H 5.90 N 4.87

Spektroskopische Daten: Tabelle 14 (Seite 157).

Infrarot-Spektrum: Abb. 53 (Seite 156).

VERSUCH 6.6: Darstellung von 1.3-Bis(tert.butyl)-2.4-bis-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphadiboretidin, 103.

Eine Suspension von 1.56 g (16.2 mmol) $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ in 30 ml Pentan, wurde unter Rühren bei RT zu 3.52 g (7.9 mmol) $(\text{tmpB(Cl)})_2\text{N}^t\text{Bu}$, gelöst in 100 ml Pentan, langsam in 30 min. zugefügt. Nach Rühren über Nacht trennte man vom Unlöslichen ab. Vom Filtrat wurden alle flüchtigen Komponenten bei -196°C in eine Falle kondensiert. Im Kondensat ließ sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch $^t\text{BuPH}_2$ nachweisen ($\delta^{31}\text{P}$: -79.2 , $^1\text{J}^{\text{PH}}$: 183 Hz), ebenso in der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung. Umkristallisieren des festen Rückstands aus 20 ml Pentan bei -78°C , ergab 3.0 g (83 %) hellgelbes $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$ 103, vom Schmp. $153-156^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ (461.34)

Molmasse: 461 (MS, ^{11}B)

ber. C 67.69 H 11.80 N 9.11

gef. C 68.04 H 11.55 N 9.01

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

Infrarot-Spektrum: Abb. 54 (Seite 161).

VERSUCH 6.7: Darstellung von 1.3-Bis(tert.-butyl)-2-diisopropylamino-4-(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphadiboretidin, 104.

Die Darstellung erfolgte wie vorstehend für 103 beschrieben. Eingesetzt wurden 2.52 g (5.1 mmol) $\text{tmpB(Br)N}^t\text{BuB(Br)N}^i\text{Pr}_2$ und 1.0 g (10.5 mmol) $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$. Ausbeute: 1.66 g (78 %) farbloses $(\text{tmpB})(^i\text{Pr}_2\text{NB})(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu}$ 104, vom Schmp. $48-53^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ (421.30)

ber. C 65.58 H 11.96 N 9.97

gef. C 64.21 H 11.43 N 10.51

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

Infrarot-Spektrum: Abb. 55 (Seite 161).

VERSUCH 6.8: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2.4-bis(2'.2'.6'.-6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-selenaazadiboretidin, 106.

0.36 g (4.5 mmol) graues Selen-Pulver, suspendiert in 10 ml Benzol, wurden bei RT unter Rühren zu einer Lösung von 0.48 g (1.0 mmol) des Azaphosphadiboretidins 103 in 10 ml Benzol eingetragen. Unter Lichtausschluß rührte man 48h und trennte danach vom Se-Überschuß ab und verjagte vom Filtrat das Benzol im Vakuum. Der gelbe Rückstand lieferte, aus 5 ml Pentan bei -78°C umgelöst, 0.29 g (65 %) gelbes $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{Se}$ 106, vom Schmp. $76-82^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{N}_3\text{Se}$ (452.21)

ber. C 58.43 H 10.03 N 9.29

gef. C 57.52 H 10.17 N 9.02

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

VERSUCH 6.9: Darstellung von 1.3-Di(tert.-butyl)-2.4-bis(2'.-2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphadiboretidin-P-(pentacarbonyl)wolfram, 107.

0.3 g (0.6 mmol) des Azaphosphadiboretidins 103 wurden zusammen mit 0.23 g (0.6 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 55 ml Hexan gelöst und bei RT 90 min mit einer Hg-UV-Tauchlampe (Hanovia S 200 W) bestrahlt. Nach 75 min. war die zuerst heftige Gasentwicklung abgeklungen. Die erhaltene, dunkel gefärbte Lösung wurde filtriert und das LM zu 70% im Vakuum verdampft. Die Kristallisation bei -78°C ergab 0.16 (30 %) der braunen Komplexverbindung $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{Bu W}(\text{CO})_5$ 107, vom Schmp. $130-140^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{PW}$ (785.24)

ber. C 47.42 H 6.93 N 5.35

gef. C 47.58 H 6.41 N 5.49

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

Infrarot-Spektrum: Abb. 58 (Seite 166).

VERSUCH 6.10: Darstellung von 1.3-Di(tert.-butyl)-3-methyl-2.4-bis(2'.2'.6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-azaphosphonia-diboretidinium-iodid, 108.

Zu einer Lösung von 1.16 g (2.5 mmol) des Azaphosphadiboretidins 103 in 25 ml Pentan tropfte man unter Rühren bei -35°C 0.15 ml (2.9 mmol) MeI gelöst in 8 ml Pentan in 10 min. zu. Beim Auftauen auf RT bildete sich bei ca. 0°C rasch ein farbloser Niederschlag. Nach Rühren über Nacht, wurde das Phosphonium-Salz abgetrennt und nachdem mit 10 ml Pentan gewaschen worden war, im ÖV getrocknet. Man isolierte 1.5 g (98 %) farbloses $(\text{tmpB})_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}^t\text{BuMe}^+ \text{I}^-$ vom Schmp. $220-225^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{IN}_3\text{P}$ (603.28)

ber. C 53.76 H 9.52 N 6.97

gef. C 51.08 H 10.16 N 6.41

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

VERSUCH 6.11: Darstellung von Bis(chlor-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boryl)methan, 109.

Zu einer Lösung von 0.67 g (3.8 mmol) $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ in 20 ml Hexan, tropfte man bei RT eine Suspension von 1.1 g (7.6 mmol) tmpLi in 25 ml unter Rühren in 30 min. langsam zu. Nach Rühren über Nacht wurde Unlösliches abgetrennt. Das im Vakuum vom LM befreite Filtrat lieferte ein braunes Öl, das aus wenig Hexan umgelöst, zu 0.82 g (54 %) beigefarbenem $(\text{tmpB}(\text{Cl}))_2\text{CH}_2$ 109, vom Schmp. $99-106^{\circ}\text{C}$ führte.

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (387.05)

ber. C 58.96 H 9.89 N 7.24

gef. C 57.22 H 9.53 N 6.77

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

VERSUCH 6.12: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2.4-bis(2'.2'.-6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.2.4-phosphadiboretan, 110.

0.87 g (2.2 mmol) $(\text{tmpB}(\text{Cl}))_2\text{CH}_2$ 109, wurden in einem Gemisch von je 20 ml Pentan und Benzol gelöst. Bei RT fügte man unter Rühren eine Suspension von 0.45 g (4.5 mmol) $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$ in 10 ml Pentan zu. Nach 48h Rühren kann in der Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch, ein Äquivalent $^t\text{BuPH}_2$ nachgewiesen werden. Vom Unlöslichen wurde abgefrittet; das LM im Vakuum verdampft. Zurück blieb das Phosphadiboretan 110 als dunkelbraunes Öl, das nach längerem Stehen zu einem beigebraunen Feststoff erstarrte. Erhalten wurden 0.51 g (57 %) $(\text{tmpB})_2(\text{P}-^t\text{Bu})\text{CH}_2$ 110, vom Schmp. 73-76°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$ (404.24)

Molmasse: 404 (MS, ^{11}B)

ber. C 68.34 H 11.72 N 6.93

gef. C 64.93 H 11.16 N 5.11

Spektroskopische Daten: Tabelle 15 (Seite 169).

Infrarot-Spektrum: Abb. 59 (Seite 170).

VERSUCH 6.13: Darstellung von Chlor-tert.-butylphosphino-1.2-bis(dimethylamino)diboran (4), 111.

Zu einer Lösung von 1.32 ml (7.9 mmol) Bis(dimethylamino)-dichlor-diboran (4) in 25 ml Hexan, fügte man unter Rühren 0.76 g (7.6 mmol) $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$, suspendiert in 25 ml Hexan, bei RT in 30 min. hinzu. Nach 5h Rühren wurde vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das Hexan im Vakuum abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei 55°C/10⁻³ Torr ergab 0.65 g (35 %) hellgelb gefärbtes $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ 111.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_2\text{ClN}_2\text{P}$ (234.33)

ber. C 41.01 H 9.46 N 11.95

gef. C 40.21 H 9.72 N 11.35

Spektroskopische Daten: Tabelle 17 (Seite 183).

VERSUCH 6.14: Darstellung von 1.4-Bis(tert.-butyl)-2.3.5.6-tetrakis(dimethylamino)-1.4.2.3.5.6-diphosphatetraboran, 113.

a) Eine Lösung von 0.42 g (1.8 mmol) $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ 111 in 20 ml Hexan, versetzte man bei RT unter Rühren mit einer Suspension von 0.28 g (1.8 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ in 10 ml Pentan. Nach 12h Rühren wurde Unlösliches abgetrennt und das LM im Vakuum verdampft. Zurück blieben 0.22 g (62 %) orangefarbenes, viskoses $(\text{Me}_2\text{NB})_4(\text{P}^t\text{Bu})_2$ 113, das nach längerem Stehenlassen kristallisierte, Schmp. 97–104°C.

b) Aus der Destillationsfraktion ($95^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) von $\text{Me}_2\text{NB}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{B}(\text{P}(\text{H})^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ 112, das aus äquimolaren Mengen $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ und $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$, analog 111 erhalten wurde, kristallisierten nach 4 Wochen orange Kristalle. Sie erwiesen sich, nach Trocknem im ÖV, spektroskopisch als reines 113, vom Schmp. 100–105°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{B}_4\text{N}_4\text{P}_2$ (395.74)

Molmasse: 396 (MS, ^{11}B)

ber. C 48.56 H 10.70 N 14.16

gef. C 43.57 H 10.04 N 13.68

Spektroskopische Daten: Tabelle 17 (Seite 183).

VERSUCH 6.15: Darstellung von 1.2-Bis(dimethylamino)-1.2-bis-(bis(trimethylsilyl)phosphino)diboran (4), 114.

1.68 ml (10.2 mmol) $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$, gelöst in 20 ml Pentan, wurden bei -35°C in 45 min. unter starkem Rühren zu 5.61 g (20.4 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{DME}$, suspendiert in 80 ml Pentan, getropft. Nach Auftauen auf RT wurde Unlösliches abgefrittet und das LM bei 100 Torr im Vakuum entfernt.

Das so erhaltene Rohprodukt ließ sich aus wenig Pentan bei -18°C umkristallisieren oder bei $130^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr unzersetzt destillieren. Die Rohausbeute betrug 3.7 g (78 %) farbloses $\text{Me}_2\text{NB}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)\text{B}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)\text{NMe}_2$ 114, vom Schmp. $70-71^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_4$ (464.49)

ber. C 41.37 H 10.42 N 6.03

gef. C 42.26 H 10.45 N 5.91

Spektroskopische Daten: Tabelle 17 (Seite 183).

VERSUCH 6.16: Darstellung von 4-tert.-Butylphosphino-1-brom-1.2.3.4-tetrakis(dimethylamino)-1.2.3.4-tetra-boran (6), 116.

Zu 4.7 g (12.3 mmol) $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{Br}_2$ in 50 ml Hexan, tropfte man bei RT unter Rühren eine Suspension von 1.2 g (12.3 mmol) $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$ in 30 ml Hexan in 15 min. hinzu. Die Lösung färbte sich orange; ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach Rühren über Nacht frittete man von 1.2 g LiBr ab und entfernte das LM vom Filtrat im Vakuum. Man erhielt 3.7 g (78 %) 116 als viskoses, helloranges Öl. Ein Versuch der Destillation wurde nicht unternommen, da Polyboranverbindungen bei hohen Temperaturen zur Disproportionierung neigen.

Spektroskopische Daten: Tabelle 17 (Seite 183).

VERSUCH 6.17: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2.3.4.5-tetrakis(dimethylamino)-1.2.3.4.5-phosphatetraborolan, 117.

Zu 1.9 g (12.3 mmol) 116 in 30 ml Hexan tropfte man unter Rühren bei RT eine Suspension von 1.8 g (12.1 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)-^t\text{Bu}$ in 30 ml Hexan in 10 min. hinzu. Die Reaktionsmischung erwärmte sich, die Farbe wurde dunkler und das Lithiumamid ging vollständig in Lösung. Nach Rühren über Nacht schied sich ein schweres, gelbes Öl ab, das nach Zugabe von 10 ml Benzol wieder in Lösung ging.

Aus dieser Lösung schied sich in 3d ein farbloser Niederschlag ab, der abgetrennt wurde. Vom Filtrat kondensierte man alles Flüchtige im ÖV ab. Die Destillation des Rückstands ergaben bei 100-105°C/10⁻² Torr ein orangegefärbtes Öl, das beim Stehen langsam durchkristallisierte. Aus 10 ml Hexan bei -18°C umkristallisiert, erhielt man 1.0g (25 %) orangegelbes (Me₂NB)₄P^tBu 117, vom Schmp. 95-97°C.

C₁₂H₃₃B₄N₄P (307.64)

Molmasse: 308 (MS, ¹¹B)

ber. C 46.85 H 10.81 N 18.21

gef. C 46.40 H 10.94 N 17.59

Spektroskopische Daten: Tabelle 17 (Seite 183).

VERSUCH 6.18 Darstellung von Bis(tert.-butyl-chlorphosphino)-methan, 119.

Nach dem auf Seite 211 beschriebenen Verfahren wurden 230 mmol tert.-Butylmagnesiumchlorid in Ether dargestellt. Diese Lösung tropfte man bei -40°C in 4h unter Rühren zu 20.5 g (94.0 mmol) Cl₂PCH₂PCl₂ in 200 ml Ether hinzu. Nach Auftauen auf RT wurde Unlösliches abgefrittet und dieses mehrmals mit Ether gewaschen. Vom Filtrat wurde der Ether im Vakuum vollständig entfernt. Die Destillation des gelben Rückstands lieferte 20.7 g (85 %) farbloses ^tBuP(Cl)CH₂P(Cl)P^tBu 119 vom Sdp. 50-58°C/2·10⁻² Torr.

VERSUCH 6.19: Darstellung von Bis(tert.-butylphosphino)methan, 120.

17.3 g (66.3 mmol) der vorstehenden Verbindung 119, tropfte man bei 0°C zu einer Suspension von 5.1 g LiAlH₄ in 200 ml im Laufe von 1h zu. Nach Rühren über Nacht hydrolysierte man vorsichtig (Eiskühlung) mit 30 ml dest. H₂O, dem 0.5 g KOH zugesetzt worden waren. Die Lösung siedete dabei kräftig. Gebildetes Unlösliches wurde dabei körniger, sodaß die Etherphase leicht abdekantiert werden konnte.

Der Rückstand wurde dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem vom Trockenmittel abgetrennt war, wurde das LM bei 100 Torr abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei $70-73^\circ\text{C}/3$ Torr lieferte 6.1 g (48 %) farbloses ${}^t\text{BuP(H)CH}_2\text{P(H)}{}^t\text{Bu}$ 120.

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

VERSUCH 6.20: Darstellung von 1.4-Di-tert.-butyl-2.3-bis-(dimethylamino)-1.4.2.3-diphosphadiborolan, 121.

Zu einer Suspension von 0.94 g (4.58 mmol) ${}^t\text{BuP(Li)CH}_2\text{P(Li)}{}^t\text{Bu}$ in 50 ml Pentan tropfte man unter Rühren bei -40°C , 0.83 g (4.59 mmol) $\text{Me}_2\text{NB(Cl)B(Cl)NMe}_2$, gelöst in 15 ml Pentan in 30 min. zu. Danach ließ man langsam auf RT kommen. Von der nahezu farblosen Reaktionslösung wurde Unlösliches abgetrennt und das LM vom Filtrat im Vakuum verdampft. Das erhaltene feste Rohprodukt wurde aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert. dabei wurden 1.1 g (80 %) farbloses $(\text{Me}_2\text{NB})_2(\text{P}{}^t\text{Bu})_2\text{CH}_2$ 121, vom Schmp. $65-68^\circ\text{C}$ isoliert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (299.98)

Molmasse: 299 (MS, ${}^{11}\text{B}$)

ber. C 52.05 H 10.78 N 9.34

gef. C 51.59 H 10.87 N 12.56

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

Infrarot-Spektrum: Abb. 66 (Seite 186).

VERSUCH 6.21: Darstellung von 1.3-Di-tert.-butyl-2-bis(trimethylsilylamino)-1.3.2-diphosphaboretan, 122.

Eine Lösung von 1.93 g (9.23 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ in 20 ml Pentan, wurde bei -35°C in 45 min. unter Rühren zu einer Suspension von 1.87 g (9.16 mmol) ${}^t\text{BuP(Li)CH}_2\text{P(Li)}{}^t\text{Bu}$ in 100 ml Pentan getropft. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung intensiv gelb.

Nach langsamen Auftauen auf RT wurde 2h gerührt, anschließend Unlösliches abgetrennt und das LM im ÖV abkondensiert. Zurück blieben 3.2 g (83 %) eines orangefarbenen Öls, das nach Zugabe von 3 ml Pentan bei -78°C , gelborangen Kristalle vom Schmp. $49-51^{\circ}\text{C}$ ergab.

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{BNP}_2\text{Si}_2$ (361.41)

ber. C 49.85 H 10.60 N 3.88

gef. C 48.07 H 10.16 N 5.86

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

Infrarot-Spektrum: Abb. 68 (Seite 190).

VERSUCH 6.22: Darstellung von 1.3-Di-tert.-butyl-2-(2'.2'.-6'.6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2-diphosphaboretan, 123.

Eine Lösung von 0.7 g (3.7 mmol) tmp-BF_2 in 20 ml Pentan wurde unter Rühren bei -40°C in 30 min. zu einer Suspension von 0.74 g (3.6 mmol) $^t\text{BuP}(\text{Li})\text{CH}_2\text{P}(\text{Li})^t\text{Bu}$ in 40 ml Pentan getropft. Beim Auftauen auf RT wurde die Reaktionsmischung intensiv gelb. Nach 10d Rühren wurde Unlösliches abgetrennt und das LM bis auf ca. 5 ml im Vakuum eingengt. Bei -78°C fielen gelbe Kristalle an, die nochmals aus wenig Pentan umkristallisiert wurden. Ausbeute: 0.44 g (35 %) 123, unreinigt an $(\text{tmpB}(\text{F}))_2(\text{P}^t\text{Bu})_2\text{CH}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$: 36.7) aus.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BNP}_2$ (341.27)

ber. C 63.35 H 11.22 N 4.10

gef. C 68.28 H 9.40 N 3.63

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

VERSUCH 6.23: Darstellung von 1.2.3-Tri(tert.-butyl)-1.2.3-triphosphetan, 125.

Zu einer Suspension von 1.08 g (5.27 mmol) $^t\text{BuP}(\text{Li})\text{CH}_2\text{P}(\text{Li})^t\text{Bu}$ in 50 ml Pentan wurden unter Rühren bei -60°C eine Lösung von

0.87 g (5.44 mmol) $t\text{BuPCl}_2$ in 15 ml Pentan in 15 min. getropft. Nach langsamen Auftauen im Dewar und Rühren über Nacht, trennte man Unlösliches ab. Die farblose Lösung wurde im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Bei -18°C im Gefrierfach eines Kühlschranks kristallisierte $(t\text{BuP})_3\text{CH}_2$ 125, in weichen farblosen Kristallen vom Schmp. $74-80^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{P}_3$ (278.30)

Molmasse: 278 (MS)

ber. C 56.11 H 10.50

gef. C 58.31 H 10.81

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

Infrarot-Spektrum: Abb. 73 (Seite 195).

VERSUCH 6.24: Darstellung von 4-(Bis(trimethylsilyl)amino)-1.2.3-tri(tert.-butyl)-1.2.3.4-triphosphabor-
etan, 126.

Zu einer Suspension von 1.74 g (18.1 mmol) $\text{LiP(H)}t\text{Bu}$ in 80 ml Pentan, wurde bei -30°C eine Lösung von 1.91 (9.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$ in 15 ml Pentan in 45 min. getropft. Nach Auftauen auf RT rührte man weitere 30 min. und trennte anschließend vom Unlöslichen ab. Das Filtrat wurde sodann auf -70°C gekühlt und mit 5 ml THF versetzt. Danach tropfte man 10 ml einer auf -70°C gekühlten 1.56 M $n\text{BuLi}$ /Hexanlösung (15.6 mmol) in 20 min. zu. Das Reaktionsgemisch trübte sich dabei leicht. Um die Metallierung zu vervollständigen ließ man auf -40°C auftauen. Nach erneutem Abkühlen auf -70°C tropfte man 1.25 g (7.9 mmol) $t\text{BuPCl}_2$, gelöst in 10 ml Pentan in 15 min. hinzu. Nach langsamen Auftauen über Nacht auf RT, lag eine gelbe Lösung vor, von der Unlösliches abgetrennt und das LM im Vakuum nahezu vollständig abkondensiert wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man isolierte 1.07 g (27 %, bezogen auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-BF}_2$) gelbes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB(P}^t\text{Bu})_3$ 126, vom Schmp. $97-104^\circ\text{C}$.

$C_{18}H_{45}BNP_3Si_2$ (435.47)

Molmasse: 435 (MS, ^{11}B , ^{28}Si)

ber. C 49.65 H 10.42 N 3.22

gef. C 48.11 H 9.98 N 4.95

Spektroskopische Daten: Tabelle 20 (Seite 203).

Infrarot-Spektrum: Abb. 76 (Seite 200).

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Schlüsselverbindungen dieser Arbeit waren sterisch anspruchsvolle Silyl-amino-borane $((\text{Me}_3\text{Si})_n\text{R}_{4-n}\text{N}_2)\text{BX}$, die wegen ihrer räumlich anspruchsvollen Gruppen, die Synthese einer Vielzahl zweifach koordinierter Amino-Bor-Verbindungen ermöglichen. So konnte die Reihe der Bis(amino)borinium-Kationen um die vollständige Reihe der silylsubstituierten Vertreter erweitert werden. Sie sind wesentlich reaktiver als ihre perorganylsubstituierten Verwandten.

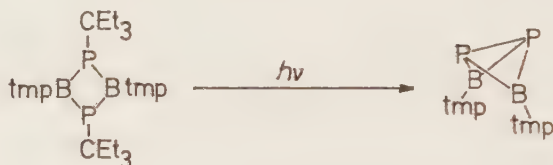
Beispielsweise zersetzt sich $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{B}^+\text{BBr}_4^-$ bereits bei RT quantitativ, unter Bildung des Borazocins $(\text{Me}_3\text{SiN-BBr})_4$.

Auf dem Wege der HX-Eliminierung aus entsprechenden Vorstufen, gelang die Darstellung einer ganzen Reihe, bei RT in Lösung bzw. in Substanz stabiler, perorganylsubstituierter Amino-imino-borane. Die Stabilitätsgrenze für die Methode der baseninduzierten HX-Eliminierung stellt das $^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)\text{N-B}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ dar, das durch Gasphasenthermolyse problemlos erhalten werden kann.

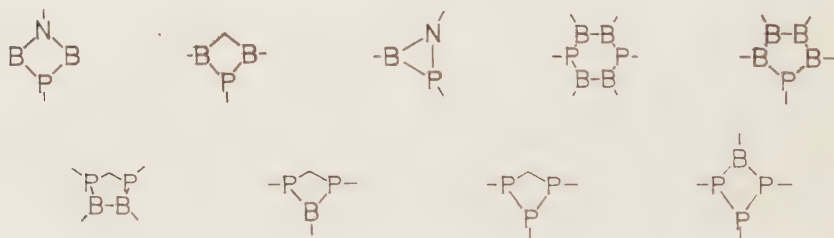
Das Syntheseprinzip der HX-Eliminierung ließ sich erfolgreich auf die Darstellung der neuartigen iminofunktionellen Amino-imino-borane $(\text{R}_2\text{N-B}\equiv\text{N-E}_x\text{R}_{x-1})$; E: N, Si, P, As, B) übertragen, für die, wie am Beispiel von $\text{tmp-B}\equiv\text{N-P}^t\text{Bu}_2$ gezeigt, eine eigenständige Chemie am Phosphan-Substituenten, unter Erhalt der BN-Dreifachbindung entwickelt werden konnte.

Die Übertragung des Synthesekonzepts zur Darstellung von Amino-imino-borane auf Amino-boraphosphene, führt zu keinem, in Substanz isolierbaren $\text{R}_2\text{N-B=PR}'$. Zwar gelingt problemlos die HX-Eliminierung aus entsprechend funktionalisierten Vorstufen, jedoch reagieren, die so erzeugten, spektroskopisch nicht nachweisbaren, Monomeren sehr rasch zu den thermodynamisch stabilen Dimeren ab. Selbst die Verwendung räumlich sehr anspruchsvoller Substituenten, erlaubte es nicht, ein Monomeres nachzuweisen, abzufangen oder zu isolieren.

Das Diphosphadiboretan (tmp-BP-CEt_3)₂ 87, ist photochemisch instabil und zersetzt sich bei Belichtung zu dem neuartigen Hetero-Bicyclobutan, mit Phosphor in der Brückenkopfposition.



Bor-Phosphor-Heterocyclen sind, wie gezeigt wird, nicht nur durch Salz-Eliminierung, sondern auch durch Phosphan-Abspaltung zugänglich. BP-haltige Dreiringe unterliegen Ringerweiterungsreaktionen unter Fragment-Einschiebung in ihre BP-Bindung. Sie eignen sich auch als Liganden in Komplexverbindungen. Vertreter der nachfolgend aufgeführten neuen Ringgerüste wurden dargestellt und ihre Konstitution und Konformation untersucht.



In keinem Fall ergeben sich Hinweise für eine BP- π -Wechselwirkung, die für BN-Heterocyclen typisch ist.

LITERATURVERZEICHNIS UND FUSSNOTEN

- 1) O.P. SHITOV, S.L. JOFFE, V.A. TORTAKOVSKII und S.S. NOVIKOV, Russ. Chem. Rev. 39, 906 (1970).
- 2) S.G. SHORE und R.W. PARRY, J. Am. Chem. Soc. 77, 6084, (1955).
- 3) a) A.T. BALABAN, E. BARABAS und A. ARSENE, Tetrahedron Lett. 38, 2721 (1964).
 b) A.T. BALABAN, A. ARSENE, I. BALLY, A. BARABAS, M. PARASCHIV und E. ROMAS, Tetrahedron Lett. 44, 3917 (1965)
 c) G.E. RYSCHKEWITSCH und J.W. WIGGINS, J. Am. Chem. Soc. 92, 1790 (1970).
- 4) C.K. NARULA und H. NÖTH, Z. Naturforsch. 38b, 1161 (1983).
- 5) a) H. NÖTH, Nachr. Chem. Tech. 32, 956 (1984).
 b) P. KÖLLE und H. NÖTH, Chem. Rev. 85, 399 (1985).
- 6) a) R. STAUDIGL, Dissertation, Universität München, 1981.
 b) H. NÖTH und R. STAUDIGL, Angew. Chem. 93, 830 (1981).
 c) H. NÖTH, R. STAUDIGL und H.W. WAGNER, Inorg. Chem. 21, 706 (1982).
- 7) B. RASTHOFER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 8) a) P. KÖLLE, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
 b) P. KÖLLE und H. NÖTH, Chem. Ber. 119, 313 (1986).
- 9) a) R.H. CRAGG, T.J. MILLER und D.O'N. SMITH, J. Organomet. Chem. 231, C 41 (1982).
 b) D. IMBERG, A. JAESCHKE und H. FRIEBOLIN, Org. Magn. Res. 2, 271 (1970).
- 10) J. HIGASHI, A.D. EASTMAN und R.W. PARRY, Inorg. Chem. 21, 716 (1982).
- 11) a) K. NAKAMOTO, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley, New-York, ³1978.
 b) J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, Schwingungsfrequenzen (Hauptgruppenelemente), G. Thieme Verlag, Stuttgart, New-York, 1981.
- 12) a) M.F. LAPPERT, M.R. LITZOW, J.B. PEDLEY, T.R. SPALDING und H. NÖTH, J. Chem. Soc. A, 383 (1971).
 b) J.S. HARTMANN und G.J. SCHROBLINGEN, Inorg. Chem. 11, 940 (1971).

- 13) H. NÖTH und S. WEBER, Chem. Ber. 118, 2144 (1985).
- 14) P. PAETZOLD, E. SCHRÖDER, G. SCHMID und R. BOESE, Chem. Ber. 118, 3208 (1985).
- 15) G. ELTER, O. GLEMSER und W. HERZOG, Chem. Ber. 105, 115 (1972).
- 16) P. GEYMAYER, E.G. ROCHOW und U. WANNAGAT, Angew. Chem. 76, 799 (1964).
- 17) a) H. NÖTH, Z. Naturforsch. 16b, 618 (1961)
b) W. HAUBOLD und U. KRAATZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 421, 105 (1976).
- 18) a) K. BARLOS, Dissertation, Universität München, 1977.
b) Th. GASPARIS-EBELING, Dissertation, Universität München, 1984.
- 19) S. WEBER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 20) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Band 37, S. 215, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.
- 21) E. BREITMAIER und W. VOELTER, ^{13}C NMR Spectroscopy, Monographs in Modern Chemistry, Weilheim, New York, 1978.
- 22) a) J.A. CREIGHTON, J. Chem. Soc. 1965, 6589.
b) I.Y. AHMEND und C.D. SCHMULBACH, Inorg. Chem. 8, 144 (1969).
- 23) P. GEYMAYER und E.G. ROCHOW, Monatshefte f. Chem. 97, 28 (1965).
- 24) Der Basispeak für $\text{tmpB(F)C}_{13}\text{H}_8(\text{SiMe}_3)$ ist das $(\text{M-Me}_3\text{SiF})$ -Bruchstück.
- 25) a) K. DELPY, H.U. MAIER, P. PAETZOLD und C. v. PLOTHO, Z. Naturforsch. 39B, 1696 (1984).
b) Th. FRANZ, E. HANECKER, H. NÖTH, W. STÖCKER, W. STORCH und G. WINTER, Chem. Ber. 119, 900 (1986).
- 26) H.S. TURNER und R.J. WARNE, J. Chem. Soc. 1965, 6421.
- 27) R.H. NEILSON und R.L. WELLS, Syn. Inorg. & Metall-Org. Chem. 3, 283 (1973).
- 28) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Band 22, S. 317 ff., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.

- 29) a) M.J.S DEWAR und W. THIEL, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
 b) M.J.S DEWAR und W. THIEL, J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977).
 c) M.J.S DEWAR und M.L. MCKEE, J. Am. Chem. Soc. 99, 5231 (1977).
 d) M.J.S DEWAR, M.L. MCKEE und H.S. RZEPA, J. Am. Chem. Soc., 100, 3607 (1978).
- 30) a) E. WIBERG und A. BOLZ, Ber. dtsch. Chem. Ges., 73, 209 (1940).
 b) E. WIBERG und K. HERTWIG, Z. Anorg. Allg. Chem., 255, 141 (1947).
 c) E. WIBERG, K. HERTWIG und A. BOLZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 256, 177 (1948).
 d) E. WIBERG und K. HERTWIG, Z. Anorg. Allg. Chem., 257, 138 (1948).
 e) E. WIBERG, Naturwissenschaften, 35, 212 (1948).
- 31) P. PAETZOLD und H. MAISCH, Chem. Ber., 101, 2870 (1968).
- 32) P. PAETZOLD, A. RICHTER, TH. THIJSEN und S. WÜRTEMBERG, Chem. Ber., 112, 384 (1979).
- 33) P. PAETZOLD, C.v. PLOTHO, G. SCHMID und R. BOESE, Z. Naturforsch. 39b, 1069 (1984).
- 34) P. PAETZOLD und R. TRUPPAT, Chem. Ber., 116, 15 (1983).
- 35) H. NÖTH und S. WEBER, Z. Naturforsch. 38b, 1460 (1983).
- 36) P. PAETZOLD, C.v. PLOTHO, G. SCHMID, R. BOESE, B. SCHRADER, D. BOUGEARD, U. PFEIFFER, R. GLEITER und W. SCHÄFER, Chem. Ber. 117, 1089 (1984).
- 37) M. HAASE, U. KLINGEBIEL, R. BOESE und M. POLK, Chem. Ber. 119, 1117 (1986).
- 38) H. NÖTH und S. WEBER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 39) E. NIECKE und R. RÜGER, Angew. Chem. 95, 154 (1983).
- 40) K.F. PURCELL und J.C. KOTZ, Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1977, S. 271.
- 41) So zeigt $\text{tmpB}\equiv\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2$ im Vergleich mit $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ oft keine Reaktion mehr.

- 42) H. NÖTH und B. WRACKMEYER, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol 14 der Reihe NMR, Principles and Progrss; Herausgeber: P. DIEHL, E. FLUCK und R. KOSFELD, Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 43) E.R. LORY und R.F. PORTER, J. Am. Chem. Soc. 95, 1766 (1973).
- 44) J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, Schwingungsspektroskopie, eine Einführung; G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.
- 45) U. KLINGEBIEL und M. HAASE, Angew. Chem. 97, 335 (1985)
- 46) H.A. STEUER, A. MELLER und G. ELTER, J. Organomet. Chem. 295, 1 (1985).
- 47) S. PAWLENKO, Houben-Weyl, 'Methoden der Organischen Chemie', Organo-Siliziumverbindungen, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1980.
- 48) W. PIEPER, D. SCHMITZ und P. PAETZOLD, Chem. Ber. 114, 3801 (1981).
- 49) O.J. SCHÉRER und G. SCHIEDER, Chem. Ber. 101, 4184 (1968).
- 50) O.J. SCHERER und W. JANSSEN, Chem. Ber. 103, 2784 (1970).
- 51) H. PRIGGE, Dissertation, Universität München 1983.
- 52) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, 2nd Supplement, Vol. 1, ch. 4.2; Vol. 2, ch. 5.4.1 und 6.4.1, 8th edition , Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982/83.
- 53) Wie M.F. LAPPERT und H.D. WILLIAMS zeigten, ist $C_6H_2^tBu_3-N(H)B(NH_2)_2$ mit ^nBuLi nicht mehr metallierbar; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 662 (1984).
- 54) H. NÖTH, W. TINHOF und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. 107, 518 (1974).
- 55) B. WRACKMEYER und R. KÖSTER, Houben-Weyl, 'Methoden der Organischen Chemie', Band 13/3c, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984 S. 398 ff.
- 56) H.O. KALINOWSKI, S. BERGER und S. BRAUN, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
- 57) a) B.F. SPIELVOGEL und J.M. PURSER, J. Am. Chem. Soc. 89 5294 (1967).
 b) B.F. SPIELVOGEL, W.R. NUTT und R.A. IZYDORE, J. Am. Chem. Soc. 97, 1609 (1975).
 c) H. NÖTH und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. 107; 3089 (1974).

- 58) a) P.R. ARMSTRONG, D.T. CLARK, Theoret. Chim. Acta 24, 307 (1972).
 b) N.C. BAIRD und R.K. DATTA, Inorg. Chem. 11, 17 (1972).
 c) N.C. BAIRD, Inorg. Chem. 12, 473 (1973).
- 59) E.R. DAVIDSON und D. FELLER, Chem. Rev. 86, 681 (1986)
- 60) So wird der P-P-Abstand im $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$ mit $2.04 \text{ \AA}$ zum normalen P-P-Abstand deutlich kürzer berechnet (exp.: $2.22 \text{ \AA}$).
 Generell werden Abstände mit Elementen der 3. Periode zu kurz berechnet; Dr. W. Thiel, private Mitteilung.
- 61) a) J. KRONER, D. NÖLLE und H. NÖTH, Z. Naturforsch. 28B, 416 (1973).
 b) F.A. DAVIES, M.J.S. DEWAR und R. JONES, J. Am. Chem. Soc. 90, 706 (1968).
- 62) A. BRANDL, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
- 63) U. WIETELMANN, Dissertation, Universität München, 1986.
- 64) M. REGITZ, Houben-Weyl, 'Methoden der Organischen Chemie', Organische-Phosphorverbindungen, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1982.
- 65) H. HOFFMANN und P. SCHELLENBECK, Chem. Ber. 100, 692 (1967).
- 66) L.N. MARKOVSKII, V.D. ROMANENKO und E.O. KLEBANSKII, J. Gen. Chem. USSR 54, 1272 (1984).
- 67) MeI addiert auch nicht an $\text{tmpB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$; Ch. EURINGER, private Mitteilung.
- 68) V. MARK, C.H. DUNGAN, M.M. CRUTCHFIELD und J.R. VAN WAZER, ^{31}P -NMR-Data, Topics in Phosphorus-Chemistry, Vol. 5, Interscience, New York, 1967.
- 69) Die Größenordnung der hier gemessenen $^{183}\text{W}^{31}\text{P}$ -Kopplung ist typisch für $\text{R}_3\text{P W}(\text{CO})_5$.
- 70) a) K. DELPY, D. SCHMITZ und P. PAETZOLD, Chem. Ber. 116, 2994 (1983).
 b) P. PAETZOLD, private Mitteilung, Borchemikertreffen 1986.
- 71) F.A. COTTON und C.S. KRAIHANZEL, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).
- 72) T.A. MAGEE, C.N. MATTERS, T.S. WANG und J.H. WOTIZ, J. Am. Chem. Soc. 83, 3200 (1961).
- 73) Mit 0.55 barn besitzt das Mangan das größte Quadrupolmoment der 1. Übergangsmetallgruppe.

- 74) a) C. BREVARD und P. GRANGER, Handbook of High Resolution Multinuclear NMR, J. Wiley & Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981.
- b) R.K. HARRIS und B.E. MANN, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- 75) Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer; G.A. MORRIS, R. FREEMAN, J. Am. Chem. Soc. 101, 760 (1979).
- 76) Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer; D.M. DODDRELL, D.T. PEGG und M.R. BENDALL, J. Magn. Reson. 48, 323 (1982).
- 77) M.T. NGUYEN, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 342.
- 78) R.S. NYHOLM, S.S. SANDHI und M.H.B. SHIDDARD, J. Chem. Soc. 5916 (1963).
- 79) A. BRANDL und H. NÖTH, Chem. Ber. 118, 3759 (1985).
- 80) F. DIRSCHL, E. HANECKER, H. NÖTH und W. RATTAY, Z. Naturforsch. 41b, 32 (1986).
- 81) H. HESS, Acta Cryst. B25, 2342 (1969).
- 82) R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, The Conservation of Orbital Symmetry, Academic Press, New York, 1970.
- 83) G. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976); ebenda 430, 66 (1977).
- 84) D. MÄNNIG, C.K. NARULA, H. NÖTH und U. WIETELMANN, Chem. Ber., 118, 3748 (1985).
- 85) R. KÖSTER, H. BELLUT, S. HATTORI und L. WEBER, Liebigs Ann. 720, 32 (1968).
- 86) A.H. COWLEY und R.A. KEMP, Chem. Rev. 85, 367 (1985).
- 87) E. RYTIER, H.A. OYE, S.J. GYRIN und P. KLABOE, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 35; 1185 (1973).
- 88) P. OTTO, Dissertation, Universität München, 1986.
- 89) W. SIEBERT, Z. Naturforsch. 40b, 996 (1985).
- 90) A. TZSCHACH und W. DEYLING, Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 36 (1965).
- 91) G.V. RÖSCHENTHALER und R. STARKE, Synthesis, 580 (1977).
- 92) N.N. GREENWOOD und J. WALKER, J. Chem. Soc. A, 759 (1967).
- 93) W. VOSKUIL und J.F. ARENS, Recueil Trav. Chim. 82, 302 (1963).
- 94) B.J. PERRY, J.B. REESOR und J.L. FERRON, Canad. J. Chem. 41, 2299 (1963).

- 95) A. ZSCHUNKE, M. RIEMER, H. SCHMIDT und K. ISSLEIB, Phosphorus and Sulfur, 17, 237 (1983).
- 96) a) R.R. FORD und R.H. NEILSON, Polyhedron 5, 643 (1986).
b) M.J.S. GYNANE, A. HUDSON, M.F. LAPPERT und P.P. POWER, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2428 (1980).
- 97) G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER und E. SCHNEIDER, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978).
- 98) G. BECKER und W. HÖLDERICH, Chem. Ber. 108, 2484 (1975).
- 99) G. FRITZ und W. HÖLDERICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 104 (1976).
- 100) R.C. FUSON und J. CORSE, J. Chem. Soc. 60, 2063 (1938).
- 101) K. ISSLEIB, H. SCHMIDT und C. WIRKNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 75 (1982).
- 102) S. FLEMING, M.K. LUPTON, K. JEKOL, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972).
- 103) a) J.R. ROBERTS und K.U. INGOLD, J. Am. Chem. Soc. 95, 3228 (1973).
b) D. MACKAY und W.A. WATERS, J. Chem. Soc. C, 813 (1966).
- 104) H. ZIMMER, L.F. ANDRIETH, M. ZIMMER und R.A. ROWE, J. Am. Chem. Soc., 77, 790 (1955).
- 105) W.R. BOON, J. Chem. Soc. 307 (1947).
- 106) O.J. SCHERER und R. WIES, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).
- 107) F. DIRSCHL, H. NÖTH und W. WAGNER, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1533 (1984).
- 108) a) S. HIETKAMP, H. SOMMER und O. STELZER, Chem. Ber., 117, 3400 (1984).
b) H. SCHMIDBAUR, S. SCHNATTERER, Chem. Ber., 119, 2832 (1986).
- 109) P. JUTZI, Angew. Chem. 87, 269 (1975).
- 110) H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. 97, 2374 (1964).
- 111) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Band 22, S. 65 ff. und 217 f., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
- 112) X. FENG, M. OLMSTEAD und P. POWER, Inorg. Chem. 25, 3713 (1986).
- 113) R.A. BARTLETT, X. FENG und P. POWER, J. Am. Chem. Soc. 108, 6817 (1986).

- 114) B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 115) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S. 124 ff., ⁸¹⁻⁹⁰1976, W. de Gruyter, Berlin, New York.
- 116) O.I. KOLODIAZHNYI, Tetrahedron Lett. 23(47), 4933 (1982).
- 117) T.C. WADDINGTON, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 157 (1959).
- 118) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- 119) A.M. ARIF, A. H. COWLEY, M. PAKULSKI und J.M. POWER, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986, 889.
- 120) A.M. ARIF, J.E. BOGGS, A.H. COWLEY, J.G. LEE, M. PAKULSKI und J.M. POWER, J. Am. Chem. Soc. 108, 6083 (1986).
- 121) a) R. APPEL, F. KNOLL und I. RUPPERT, Angew. Chem., 93, 771 (1981).
b) S. LOCHSCHMIDT und A. SCHMIDPETER, Phosphorus and Sulfur, 29, 73 (1986).
- 122) M. FEHER, R. FRÖHLICH und K.F. TEBBE, Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 31 (1981).
- 123) Im Falle des Amino-methylenborans $R_2N-B=CR_2$, zeigt das ^tBu₂N-substituierte Derivat eine deutlich geringere Hydrolysetendenz als das tmp-substituierte; B. Glaser, private Mitteilung.
- 124) E. MAYER, Diplomarbeit, Universität München, 1986.
- 125) E.L. ELIEL, Grundlagen der Stereochemie, UTB-Birkhäuser, Basel, Stuttgart, 1972.
- 126) G. FRITZ und W. HÖLDERICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 61 (1977).
- 127) R. RIEDEL, H.D. HAUSEN und E. FLUCK, Angew. Chem. 97, 1050 (1985).
- 128) E. NIECKE, R. RÜGER und B. KREBS, Angew. Chem. 94, 553 (1982).
- 129) E. NIECKE und W. BITTER, Angew. Chem. 87, 34 (1975).
- 130) H. NÖTH und W. TINHOF, Chem. Ber. 107, 3806 (1974).
- 131) M. BAUDLER und M. HINTZE, Z. Anorg. Allg. Chem. 522, 184 (1985).
- 132) a) M. BAUDLER, A. MARX und J. HAHN, Z. Naturforsch. 33b, 355 (1978).
b) M. BAUDLER und A. MARX, Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 18 (1981).

- 133) M. BAUDLER, Angew. Chem. 94, 520 (1982).
- 134) A. SCHMIDPETER und K. KARAGHIOSOFF, Nachr. Chem. Lab. u. Tech. 9, 799 (1985).
- 135) a) H. NÖTH und W. MEISTER, Chem. Ber. 94, 509 (1961).
b) R.J. BROTHERTON, A.C. MCCLOSKEY, C.L. PETTERSON und H. STEINBERG, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).
- 136) E. NIECKE, A. NICKLOWEIT-LÜKE, R. RÜGER, B. KREBS und H. GREWE, Z. Naturforsch. 36b, 1566 (1981).
- 137) vgl. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-PtEt}_2$, $\delta^{11}\text{B}$: 36.4, H. NÖTH und B. WRACKMEYER, Chem. Ber. 106, 1145 (1977).
- 138) Temperaturabhängigkeit des ^{11}B -NMR-Spektrums zeigt, daß es sich um kein intermolekulares Addukt handelt.
- 139) M. BAUDLER, Pure and Appl. Chem. 52, 755 (1980).
- 140) A. MARINETTI und F. MATHEY, J. Am. Chem. Soc. 107, 4700 (1985).
- 141) E.A. MONIN, Z.S. NOVIKOVA, M.M. KABACHNIK, A.I. LUTSENKO und I.F. LUTSENKO, J. Gen. Chem. USSR 55, 2327 (1985).
- 142) W. RATTAY, Dissertation, Universität München, 1987.
- 143) M. BAUDLER, F. SALZER und J. HAHN, Z. Naturforsch. 37b, 1529 (1982).
- 144) W. STROHMEIER und K. GERLACH, Chem. Ber. 94, 388 (1961).
- 145) a) M. BAUDLER, J. HAHN, C. KRÜGER und Y.H. TSAY, Z. Naturforsch. 37b, 797 (1982)
b) A. MARINETTI und F. MATHEY, J. Am. Chem. Soc. 104, 4484 (1982).
c) A. MARINETTI, F. MATHEY, J. FISCHER und A. MITSCHLER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 45 (1984).
- 146) S.N. SZE, Dissertation, Universität München, 1974.
- 147) In $^i\text{Pr}_2\text{N-BH}_2$ zeigt der CH-Kohlenstoff eine ^{13}C -Verschiebung von 52.6 ppm.
- 148) Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des Produkts, daß aus dem Azadiboriren und Selen erhalten wird; E. Hanecker, private Mitteilung.
- 149) Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit W. Rattay durchgeführt.
- 150) P.v.R. SCHLEYER, private Mitteilung, 1986.

- 151) H. FUSSTETTER, J.C. HUFFMANN, H. NÖTH und R. SCHAEFFER, Z. Naturforsch. 31b, 1441 (1976).
- 152) W. HÖNLE und H.G. v. SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 91 (1978).
- 153) Z.S. NOVIKOVA, A.A. PRISCHCHENKO und I.F. LUTSENKO, Zh. Obshch. Kim. 47, 775 (1977).
- 154) H.H. KARSCH, Z. Naturforsch. 38b, 1027 (1983).
- 155) K.A. AZAM, G. FERGUSON, S.S.M. LING, M. PAVEZ, R.J. PUDDENPHATT und D. SROKAVSKI, Inorg. Chem. 24, 1799 (1985).
- 156) G. BECKER und O. MUNDT, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 130 (1980); 479, 41 (1981).
- 157) R. APPEL, M. WANDER und F. KNOLL, Chem. Ber. 112, 1093 (1979).
- 158) H.H. KARSCH, A. APPELT und G. HANIKA, J. Organomet. Chem. 312, C1 (1986).
- 159) M. VEITH, Angew. Chem. 99, 1 (1987).
- 160) W. CLEGG, M. HAASE, U. KLINGEBIEL und G.M. SHELDRIK, Chem. Ber. 116, 146 (1983).
- 161) U. KLINGEBIEL, N. VATER, W. CLEGG, M. HAASE und G.M. SHELDRIK, Z. Naturforsch. 38b, 1557 (1983).
- 162) a) M. BAUDLER, J. VESPER, B. KLOTH, D. KOCH und H. SANDMANN; Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 39 (1977).
b) M. BAUDLER, E. TOLLS, E. CLEF, B. KLOTH und D. KOCH, Z. Anorg. Allg. Chem. 435, 21 (1977).
- 163) M. BAUDLER, E. TOLLS, E. CLEF, D. KOCH und B. KLOTH, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 5 (1979).
- 164) M. BAUDLER, D. DÜSTER und D. ONZOUNIS, Z. Anorg. Allg. Chem. 544, 87 (1987).
- 165) Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm DAVIN 2 an der Rechenanlage des Leibnitz Rechenzentrums München von H. Dr. K. Karaghiosoff durchgeführt.
D.S. STEPHENSON und G. BINSCH, Quant. Chem. Prog. Ex. 11, 378 (1979).
- 166) E.L. MUETTERTIES, 'Die Chemie des Bors und seiner Verbindungen', Wiley, New York, 1967.
- 167) A.B. BURG, Angew. Chem. 72, 183 (1960).

- 168) a) C. KIRBY und H.W. KROTHO, J. Mol. Spektroskop. 83, 1 (1980)
b) E.R. LORY und R.F. PORTER, J. Am. Chem. Soc. 93, 6301 (1971)
c) A. SNELSON, High Temp. Sci. 4, 141 und 318 (1972)
- 169) a) B. GLASER und H. NÖTH, Angew. Chem. 97, 424 (1985)
b) A. BERNDT und H. KLUSIK, Angew. Chem. 95, 895 (1983)

LEBENS LAUF

Name: Peter Kölle

Geburtsdatum: 18. September 1957

Geburtsort: Stuttgart Bad-Cannstatt

Wohnort: Ulmenstr. 5a, 8023 Pullach

Eltern: Alfred Kölle
Marga Kölle, geb. Bantel

Schul Ausbildung: September 1964 bis Juli 1968: Besuch der Grund-
schule in Gochsheim
September 1968: Übertritt ins Alexander-von-
Humboldt-Gymnasium in Schweinfurt
Mai 1977: Reifeprüfung am Alexander-von-Humboldt-
Gymnasium

Wehrdienst: Juli 1977 bis September 1978: Grundwehrdienst

Studium: November 1978: Beginn des Chemiestudiums an der
Ludwigs-Maximilians-Universität München
Mai 1980: Diplomvorprüfung
Mai 1983: Diplomhauptprüfung
Juli 1983 bis Mai 1984: Diplomarbeit unter An-
leitung von Prof. Dr. H. Nöth
Juni 1984 bis Februar 1987: Anfertigung der
Dissertation unter gleicher Anleitung

Berufstätigkeit: Oktober 1983 bis Juni 1987: angestellt als
vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie

